FRESENIUS'
ZEITSCHRIFT
FÜR ANALYTISCHE
CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

HERAUSGEGEBEN VON

R. FRESENIUS UND A. KURTENACKER

129. BAND

ERSTES HEFT

MIT 7 ABBILDUNGEN IM TEXT

J. F. BERGMANN · MÜNCHEN
SPRINGER-VERLAG BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG
1949

Z.anal. Chem.

Preis M 6.60

Die „Zeitschrift für analytische Chemie“

erscheint nach Maßgabe des eingehenden Materials zwanglos in einzeln berechneten Heften, die zu Bänden von etwa 30–40 Bogen vereinigt werden. Sie bringt als „Originalabhandlungen“ selbständige Untersuchungen aus allen Gebieten der analytischen Chemie. Arbeiten, die an anderer Stelle in deutscher Sprache veröffentlicht werden, können nicht zum Abdruck gelangen.

Der „Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie“ enthält, meist in Form von Sammelberichten, kritische Referate über die auf den einzelnen Gebieten, an anderer Stelle veröffentlichten Arbeiten über analytische Chemie.

Originalarbeiten und alle sie betreffenden Zuschriften sind zu richten an die

Redaktion der Zeitschrift für analytische Chemie
Wiesbaden, Kapellenstraße 11/15

Für Originalabhandlungen wird ein Unkostenersatz von M 32.– je Druckbogen, jedoch nicht mehr als 1½ Druckbogen für einen Beitrag vergütet.

Die Mitarbeiter erhalten von ihrer Arbeit zusammen 40 Sonderabdrucke.

Auf möglichst rasche Veröffentlichung der eingelaufenen Arbeiten wird besonderer Wert gelegt.

J. F. Bergmann
München, Trogerstraße 56
Fernsprecher 4 05 99

Springer-Verlag
Heidelberg, Neuenheimer Landstraße 24
Fernsprecher 24 40
Berlin-Charlottenburg, Jebensstraße 1
Fernsprecher 32 20 70

Band 129 **Inhaltsverzeichnis.** Heft 1

Originalabhandlungen.

Seite

Rath, Hermann und **Alberto Sanchez,** Über einen Nachweis von Magnesium mit Azofarbstoffen 1

Geilmann, Wilhelm und **Helmut Bode,** Zum Nachweis der Borsäure als Borfluorid. Mit 1 Textabbildung 3

Kröller, Ernst, Ein neues exaktes Schnellbestimmungsverfahren für Bleitetraäthyl in Kraftstoffen. Mit 2 Textabbildungen 6

Kröller, Ernst, Ausmittlung und quantitative Bestimmung von Bleitetraäthyl in Organteilen und Lebensmitteln 19

Haul, Robert und **Gerda Uhlen,** Bestimmung von Aziden durch Fällungstitration mit Adsorptionsindikatoren. Mit 1 Textabbildung 21

Schäfer, Harald, Über die maßanalytische Bestimmung freier Säure in Gegenwart von Eisensalzen 27

Schäfer, Harald, Über die Veränderlichkeit von Eisen(II)-salz-Titerlösungen und über einen Weg zur Konstanthaltung ihres Wirkungswertes. Mit 1 Textabbildung 39

Krause, Hugo, Phosphattitration weiterer Schwermetall-Ionen 43

Patschky, Alfons und **Friedrich Kiermeier,** Über die Erfassung flüchtiger Stoffe aus Naturprodukten durch Extraktion und Destillation. Mit 1 Textabbildung 62

Brauer, Georg, Rationelle Wortabkürzungen in der analytischen Chemie . . 70

Fortsetzung des Inhaltsverzeichnisses s. III. Umschlagseite

FRESENIUS'
ZEITSCHRIFT FÜR ANALYTISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

HERAUSGEGEBEN VON

W. FRESENIUS UND A. KURTENACKER

129. BAND

MIT 46 ABBILDUNGEN IM TEXT

SPRINGER-VERLAG BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG
J. F. BERGMANN · MÜNCHEN
1949

Die Zeitschrift für Analytische Chemie
enthält nur Originalaufsätze und selbständige Bearbeitungen,
deren Wiederabdruck gesetzlich nicht erlaubt ist und von der
Verlagsbuchhandlung als Nachdruck verfolgt wird.
Printed in Germany.

Druck der C. H. Beck'schen Buchdruckerei, Nördlingen.

Inhalt des 129. Bandes.

Nachruf Professor Dr. Remigius Fresenius (mit Porträt) . . . vor Seite 209

Originalabhandlungen.

Seite

Bencze, B., Die Bestimmung von Carotinoiden mit Vitamin A-Wirkung mittels der chromatischen Analyse. Mit 1 Textabbildung 246

Bencze, B., Ein neuer Apparat zur Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl. Mit 2 Textabbildungen 125

Böhme, H., Über die quantitative Bestimmung von Senfölen 129

Brauer, G., Rationelle Wortabkürzungen in der analytischen Chemie . . . 70

Diemair, W., und **Gisela Manderscheid,** Die quantitative chemische Bestimmung von Vitamin D. 1. Mitteilung. Mit 4 Textabbildungen 154

Diemair, W., und **Gisela Manderscheid,** Die quantitative chemische Bestimmung von Vitamin D. 2. Mitteilung. Die photometrische Bestimmung von Vitamin D nach der Adsorption an Aluminiumoxyd. Mit 4 Textabbildungen 254

Diemair, W., und **G. Sobel,** Gummistoffe als Grundlage zum Nachweis und zur Bestimmung von Nährhefen. Mit 7 Textabbildungen 135

Erler, K., Alkalimetrische Bestimmung von Neutralsalzen starker Säuren mit Hilfe des Ionen-Austauschers Wofatit KS 209

Erler, K., Maßanalytische Bestimmung von Kupfer(II)-Ionen mit Natriumthiosulfat unter Einsparung von Jod 93

Flaschka, H., Ein Beitrag zur Silicatanalyse (Flußsäure-Oxalsäure-Aufschluß) 326

Freytag, H., Über die Anwendung der „Künstlichen Höhensonne-Original Hanau" in der quantitativen Analyse. II. Mitteilung. Photoanalytischer Nachweis der Castrix-Base (2-Chlor-4-dimethylamino-6-methylpyrimidin). Mit 1 Textabbildung 366

Geilmann, W., und **H. Bode,** Zum Nachweis der Borsäure als Borfluorid. Mit 1 Textabbildung 3

Goehring, Margot, Ursula Feldmann und **W. Helbing,** Quantitative Bestimmung der Polythionate (Trithionat, Tetrathionat, Pentathionat und Hexathionat) nebeneinander 346

Goehring, Margot, und **Johanna Schlaich,** Ein neues Verfahren zur maßanalytischen Bestimmung von kleinen Mengen Kalium 319

Hacker, W., Agnes Zimmermann und **H. Rechmann,** Über die rhodancolorimetrische Bestimmung kleiner Eisenmengen. Mit 6 Textabbildungen 104

Haul, R., und **Gerda Uhlen,** Bestimmung von Aziden durch Fällungstitration mit Adsorptionsindikatoren. Mit 1 Textabbildung 21

Jahr, K. F., E. Kröller und **Ingeborg Pernoll,** Ein neues exaktes Schnellbestimmungsverfahren für Bleitetraäthyl in Kraftstoffen 339

Köszegi, D., Maßanalytische Bestimmung von Schwefelsäure und Salpetersäure nebeneinander 218

Krause, H., Phosphattitration weiterer Schwermetall-Ionen 43

Kröller, E., Ausmittlung und quantitative Bestimmung von Bleitetraäthyl in Organteilen und Lebensmitteln 19

Kröller, E., Ein neues exaktes Schnellbestimmungsverfahren für Bleitetraäthyl in Kraftstoffen. Mit 2 Textabbildungen 6, 339

Kröller, E., Eine Möglichkeit zur Identifizierung und Unterscheidung von Alkaloiden und anderen pflanzlichen Wirkstoffen auf Grund einer einfachen Farbreaktion 242

Seite

Kutzelnigg, A., Zur Bleititration mit Molybdat 382

Lockemann, G., Über die Bildung von basischem Calciumcarbonat ($CaO \cdot CaCO_3$) beim Glühen des Carbonats. Nach Versuchen von K. Otto und H. Schröder. Mit 1 Textabbildung 213

Neumann, B., und **G. Meyer,** Potentiometrische Bestimmung von metallischem Eisen, festen Eisenoxydul, Eisenoxyd und löslichen zwei- und dreiwertigen Eisensalzen nebeneinander 229

Patschky, A., und **F. Kiermeier,** Über die Erfassung flüchtiger Stoffe aus Naturprodukten durch Extraktion und Destillation. Mit 1 Textabbildung 62

Rath, H., und **A. Sanchez,** Über einen Nachweis von Magnesium mit Azofarbstoffen 1

Sarudi (v. Stettina), I., Zur Analyse des Bleiglanzes 96

Sarudi (v. Stetina), I., Über die Bestimmung der Phosphorsäure als Ammoniumphosphormolybdat 100

Schäfer, H., N-Methyldiphenylaminrot als Adsorptionsindikator bei der argentometrischen Bestimmung von Chlorid und Bromid in saurer Lösung 222

Schäfer, H., Über die maßanalytische Bestimmung freier Säure in Gegenwart von Eisensalzen 27

Schäfer, H., nach gemeinsamen Versuchen mit **H. Bode,** Über die Reduktion von Bleioxyden mit Wasserstoff. Ein Weg zur genauen Bestimmung des Bleigehalts in der Mennige der Glasindustrie. Mit 1 Textabbildung . . . 332

Schäfer, H., Über die Veränderlichkeit von Eisen(II)-salz-Titerlösungen und über einen Weg zur Konstanthaltung ihres Wirkungswertes. Mit 1 Textabbildung 39

Steinle, H., Bestimmung von SO_3 und H_2SO_4 im flüssigen Schwefeldioxyd. Mit 1 Textabbildung 340

Stempel, B., Nachweis von Glycerin durch Kondensation mit Aminobenzol zum Chinolin 232

Täufel, K., in Gemeinschaft mit **H. Burmeister,** Verhalten von Saccharose bei technologischen Prozessen. I. Modellversuche in saurer Lösung . . . 352

Wurzschnitt, B., Sulfitometrische Bestimmung von Doppelbindungen, Notiz 241

Wurzschmitt, B., Über den Nachweis und die Bestimmung von o-Trikresylphosphat bzw. o-Kresol in technischem Trikresylphosphat und Bedarfsgegenständen aus weichgemachten Kunststoffen 233

Zellner, H., Rechnen mit dem Dreiecksdiagramm. Schnellbestimmungen von Mischungen und Entmischungen im ternären Flüssigkeitssystem. Mit 4 Textabbildungen. 372

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagenzien.

Von

L. Acker. A. Eichler. R. Fresenius. H. Freytag. R. Kloockmann. A. Kurtenacker. O. Sauter.

Bathmometrie (G. Hausdorf; F. Reimers; J .H. Winger) 71

Potentiometrie (H. Guiter; E. Carrière, H. Guiter und E. Portal; G. Spacu und O. Spacu; W. Schill; L. Lykken und F. D. Tuemmler; G. Carpeni). Mit 1 Textabbildung 72

Seite

Verbessertes Verfahren zur Trennung farbloser Stoffe mittels der chromatographischen Adsorption (H. Brockmann und F. Volpers) 74
Mikrobüretten (P. F. Scholander; G. A. Edwards und L. Irving; P. N. Kowalenko) 75
Modifiziertes Nitrometer (Ph. J. Elving und W. R. McElroy) 76
Schmelzpunktsbestimmung eutektischer Mischungen (F. Reimers; L. und A. Kofler) 76
Schnellelektrolytische Mikrobestimmung (Cl. Duval) 76
Literatur (Erich Müller; G. Schwarzenbach) 165
Ferroäthylendiamminsulfat (Kathryn P. Caraway und R. E. Oesper) . . . 166
Redoxindikator (F. Wm. Cagle und G. F. Smith) 166
Genauigkeit visueller Extinktionsmessungen an den Grenzen des sichtbaren Spektralbereiches (G. Kortüm; P. H. Keck) 167
Literatur (E. Thilo; H. Ulich) 267
Acidimetrische Titration stark gefärbter Flüssigkeiten mit Hilfe eines Indikators (E. Kröller) 268
Oxydationspotentiale der Orthophenanthrolin- und Dipyridyl-Eisen (II)-Komplexe (D. N. Hume und I. M. Kolthoff) 268
Literatur (Strecker-Mahr; G. Kortüm; K. Bode und H. Ludwig; W. H. Westphal; J. Heyrovský) 383
Versuche zu einer elektrolytisch-potentiometrischen Analyse (W. Oelsen und P. Göbbels) 386
Anionentrennungen durch Adsorption an Aluminiumoxyd (H. Kubli; G. M. Schwab und G. Dattler) 389
Künstliche Standard-Vergleichslösungen für Methylgelb und Methylorange (M. L. Nichols und B. L. Ingram) 391

II. Chemische Analyse anorganischer Stoffe.

Von

A. Eichler. R. Fresenius. H. Freytag. R. Klockmann. A. Kurtenacker.

Alkalimetalle (L. B. Rogers und E. R. Caley; F. R. Bacon und D. T. Starks; S. Kallmann; Yien-Chung Chen und Shing-Sung Shen; L. J. Curtman und Th. B. Greenslade; E. Fredericq; F. K. Lindsay, D. G. Braithwaite und J. S. D'Amico; E. R. Caley, C. T. Brown und H. P. Price; V. Ya. Tartakovskii; W. Hurka; M. Koide; R. Smart; E. Scheuer; G. H. Osborn; D. Williams und G. S. Haines; M. Ishibashi und K. Kagi; R. A. Cantani; M. Kriwentzow; M. F. Adams und J. L. St. John; E. Gleditsch und T. Graf; R. B. Barnes und D. J. Salley; A. H. W. Aten; J. Mir; W. Klöpping; I. Smith; Yien-Chung Chen und Shing-Sung Shen; J. Adams, M. Hall und W. F. Bailey; J. J. S. Cornes; G. G. Marvin und L. B. Woolaver; S. Kallmann; L. Ghitti; S. L. Walters und R. R. Miller; T. Summerford, D. Dalton und R. Johnson; I. J. Degtyarev und M. I. Volynets) 77
Photometrisch-nephelometrische Schnellbestimmung des Calciums (A. Saifer und F. D. Clarc) 85
Explosionen bei der Bestimmung des Kobalts als Kaliumnatriumkobaltnitrit (D. B. Broughton, M. E. Laing und R. L. Wentworth; R. J. Gownes J. E. de Paiva Netto und R. A. Catani) 86
Maßanalytische Bestimmung des 8-Oxychinolins mit Bromat (W. Poethke) 87
Chemie des Plutoniums (B. G. Harvey, H. G. Heal, A. G. Maddock und E. L. Rowley) 88
Literatur (S. Walter Souci; A. Schleicher) 168
Photometrische Fluorbestimmung mit Eisensalicylat (M. Kortüm-Seiler) . 169

Seite

Eisen (P. Wenger und R. Duckert; V. Arreguine; V. Sten Andersen; A. Davidsohn; J. F. Corwin und H. V. Moyer; R. Kunin; J. A. C. van Pinxteren; G. Thiry; Je. I. Vogelsson; N. W. Kalmykowa und S. S. Golowlewa; I. P. Alimarin; I. P. Alimarin und B. I. Fried; H. Skolnik und W. M. McNabb; J. L. Henry und R. W. Gelbach; J. O. Percival; R. S. Young; L. Silverman; L. Silverman, A. Yunker und A. Gearing; N. V. Chernov und A. A. Prokhorova; A. C. Simon, P. S. Miller, J. G. Edwards und F. B. Clardy; T. B. McDow, K. D. Furbee und F. B. Clardy; P. von Stein; M. St. Pepi; W. Goodman; I. A. Brabson, O. A. Schaeffer, A. Trochan und L. Deal; J. P. Alimarin; W. A. Kasarinowa-Oknina; M. L. Moss und M. G. Mellon; C. P. Sideris, H. X. Young und H. H. Q. Chun; C. P. Sideris; H. Pinsl; M. Kennard und C. R. Johnson; K. Dietrich und Ch. Dietrich; B. Guastalla und M. Testori; Je. I. Nikitina; V. I. Kuznetsov; J. H. Yoe und A. Letcher Jones; R. H. Greenburg; L. Urbanyi; H. van Dam; E. A. Brown; N. Tanaka; I. P. Riott; E. Stengel; W. A. Kasarinowa-Oknina und N. A. Nikitina; W. J. Crook und J. R. Cunningham; G. E. Seil; M. H. Hey; W. Wesly; W. A. Rosenowitsch; E. Maurer und F. Haderer; E. S. Usataya; C. M. Nicholson; M. Axt und M. Leroy; Ju. I. Ussatenko; Ch. H. Cramer; I. V. Tananaev und E. N. Deichmann) 170

Literatur (G. O. Müller) 268

Mikrobestimmung des Wassers in Mineralien (A. G. Hybinette und A. A. Benedetti-Pichler; C. L. Rulfs) 269

Polarographische Bestimmung von Kalium, Natrium und Lithium (I. Zlotowski und I. M. Kolthoff) 269

Mikronachweis des Natriums (R. Klockmann) 270

Kupferpyridinperchlorat (A. C. Shead und Ph. S. Bailey) 271

Trennung der Metalle der „Goldgruppe“ (O. König, W. R. Crowell und A. A. Benedetti-Pichler; R. Gilchrist und E. Wichers; W. R. Crowell und O. König; O. König und W. R. Crowell) 271

Bestimmung kleinster Berylliummengen (W. Fischer und J. Wernet; W. Fischer und W. Seidel) 272

Colorimetrische Bestimmung des Magnesiums mit Titangelb (E. Abrahamczik) 274

Nachweis von Zink (K. Komárek) 274

Acidimetrische Bestimmung des Aluminiums (K. Komárek) 275

Polarographische Analyse von Aluminiumlegierungen (I. M. Kolthoff und G. Matsuyama; D. N. Hume und W. E. Harris) 276

Nachweis des Scandiums (G. Beck) 279

Stahl und Eisen (H. Fucke und Margarete Möhrle; E. Schlesinger und L. Wetternick; B. S. Evans und D. G. Higgs; R. Weihrich und F. Schwertner; W. H. Hammond; L. P. Adamowitsch und A. J. Sagorulko; G. E. Gordon und E. A. Reid; C. Rocchetti; W. Jänicke und K. H. Saul) . . . 279

Extrahierbarkeit von Metalldithizonaten (I. M. Kolthoff und E. B. Sandell) 286

Reaktionen von Schwermetallen mit Thioderivaten des Salicylaldehyds (G. Beck; P. Pfeiffer und Mitarbeiter) 286

Polarographische Nitratbestimmung (I. M. Kolthoff, W. E. Harris und G. Matsuyama) 287

Schnellmethode zur Nitratbestimmung (W. Leithe) 288

Acidimetrische Schnellbestimmung der Phosphorsäure (W. Leithe) 289

Amperometrische Titration des Phosphats mit Uranylacetat (I. M. Kolthoff und G. Cohn; A. Chrétien und J. Kraft; D. E. Hull) 290

Oxydimetrische Mikrobestimmung des Sulfat-Ions (W. Leithe) 291

Mikronachweis von Chlor-Ion (A. Hach und H. W. Franke; R. Lorentz, E. Grau und E. Bergheimer) 292

Seite

Oxydimetrisches Mikroverfahren zur Chloridbestimmung (W. Leithe) . . . 292

Potentiometrische Bestimmung von Chlorit (R. Weiner) 293

Bestimmung des Jodats in Gegenwart von Bromat und Chlorat (I. M. Kolthoff und D. N. Hume) 294

Bestimmung von Jodat, Bromat oder Permanganat in Anwesenheit von Kupfer (D. N. Hume und I. M. Kolthoff; L. H. Swift und T. L. Lee; B. Park) 294

Literatur (C. J. van Nieuwenburg und P.-E. Wenger; R. Fresenius und G. Jander) 392

Polarographische Bestimmung des Calciums mit Pikrolonsäure (G. Cohn und I. M. Kolthoff) 393

Polarographische Bestimmung von Calcium (I. Zlotowski und I. M. Kolthoff) 394

Entfernung des Mangans bei der Bestimmung des Zinks, Calciums und Magnesiums (R. L. Evans) 395

Löslichkeit des Quecksilbersulfids (W. D. Treadwell und E. Schaufelberger) 396

Bestimmung des festen Carbidkohlenstoffes in Aluminium (H. R. Bolliger und W. D. Treadwell) 396

Thorium (Th. Moeller und N. D. Fritz; Yu. A. Chernikhov und T. A. Uspenskaja; R. J. Meyer und M. Speter; Th. Moeller und G. K. Schweitzer; R. J. Carney und E. D. Campbell; R. N. Bell; Ch. V. Banks und H. Diehl; B. Tanteri; R. E. Ewing und Ch. V. Banks; S. Schuldiner und F. B. Clardy) 396

Bestimmung von Hydrazin (R. A. Penneman und L. F. Audrieth; G. Schwarzenbach; Earl C. Gilbert; G. F. Smith und C. S. Wilcox; M. Pesez und A. Petit) 401

Bestimmung von Hydroxylamin (R. Jacquemain und P. Galliot) 403

Bestimmung von Pyrophosphat (G. Cohn und I. M. Kolthoff) 403

Dissoziationskonstanten des Schwefelwasserstoffes (H. Kubli) 405

Bestimmung von SO_2 in Gasen und Flüssigkeiten (P.-M. Müller) 405

Volumetrische Bestimmung geringer Mengen löslicher Sulfate (C. L. Ogg, C. O. Willits und F. J. Cooper) 406

Bestimmung von Wolfram, Molybdän und Vanadium (R. Niericker und W. D. Treadwell; E. Otero und R. Montequi; S. Ishimaru) 407

Konstitution des Molybdänblaus (W. D. Treadwell und Y. Schaeppi) . . . 409

Fluor (S. G. Turnbull, F. A. Benning, G. W. Feldmann, A. L. Linch, R. C. McHarness und M. K. Richards; F. Specht; L. M. Dubnikov und I. F. Tikhomirov; G. Canneri und D. Cozzi; M. A. Pourchet Campos; R. Geyer; H. Krause; Chemikerausschuß des Vereins Deutscher Eisenhüttenleute; E. Rinck; W. Rüdorff und Gerda Rüdorff; W. Kapfenberger; L. Domange; W. Uebel; Iw. Tananaeff; R. Haul und W. Grieß; W. D. Armstrong; W. N. Hoskins und C. A. Ferris; Ju. A. Tschernichow und Je. I. Wendelstein; H. A. Williams; R. F. Milton, H. F. Lidell und J. E. Chivers; J. H. Saylor und M. E. Larkin; A. Schloemer; R. Charonnat; H. Stetter; B. Helferich und H. Stetter; D. Monnier, R. Vaucher und P. Wenger; M. C. Parrish, J. H. Widmyer, A. J. Brunner und F. R. Matson; D. Dahle; D. Dahle, R. U. Bonnar und H. J. Wichmann; P. R. Godfrey und G. I. Shrewsbury; W. B. Huckabay, E. T. Welch und A. V. Metler; H. H. Willard, T. Y. Toribara und L. N. Holland; G. A. Markowa; D. Dahle und H. J. Wichmann; T. C. J. Ovenston und C. A. Parker; G. N. Cade) 410

Bestimmung des Chlorwasserstoffs in Gegenwart von Chlor (H. N. Barham und T. R. Thomson) 423

Jodometrische Mikrobestimmung von Jodid- und Bromid-Ion (E. Schulek; C. Price und Mitarb.) 423

Seite

Bestimmung sehr kleiner Mengen Rhenium (A. D. Melaven und K. B. Whetsel; W. Geilmann, F. W. Wrigge und F. Weibke) 425

Stahl und Eisen (L. Alexander, W. M. Murray und S. E. Q. Ashley; G. Derge; N. Vigna; G. Naeser; A. Gotta; E. Taylor-Austin; N. Gray und M. C. Sanders; L. I. Masslennikowa; N. F. Leve und A. B. Gurevich; B. Rogers; S. I. Alissanowa; S. I. Alissanowa und N. I. Popowa; G. Derge, W. Poifer und J. H. Richards; Tak-Ho-Sun, F. Willems undW. Geller; V. I. Yavoiskii; S. S. Nosyreva und G. I. Chufarov; W. C. Newell; J. G. Thompson; R. M. Scafe; J. J. Naughton; C. B. Post und D. C. Schoffstall; J. G. Mravec; G. A. Moore; J. E. Wells und K. C. Barraclough; T. Somiya und Y. Nakamura; Shizo Hirano; H. Kempf und K. Abresch; J. C. Redmond, L. Gerst und W. O. Touhey; W. C. Newlee; G. Holthaus und W. Holtmann; Isao und Masaru; I. A. Khrizman und G. P. Korneichuk; L. Moreau und G. Chaudron; A. H. da Silveira Feijo; C. Bordoni; J. B. Fortune; J. T. Wilson und J. Bennett; R. Belcher und R. Postlethwaite; G. Geuer; H. Pohl; E. Leclerc; J. L. West; J. B. Fortune; T. S. Harrison und T. Parratt; J. O. Handy; S. A. Mikulin; A. Seuthe; J. L. Hague und H. A. Bright; H. L. Katz und K. L. Proctor; M. Adelt und G. A. Gruendler; A. I. Kokorin; J. A. McGlelland und P. J. Hardwick; N. D. Ivanova und S. I. Malov; P. J. Hardwick; K. A. Matwejewa; C. Rainbow; R. E. Kitson und M. G. Mellon; T. S. Harrison und W. Fisher; U. T. Hill; K. A. F. Schmidt und K. Kutil; K. Gabiersch; U. T. Hill; A. M. Guiva; L. Waldbauer und S. O. Rue; F. Kordon; J. Mika; P. Klinger und W. Koch; D. Rozental und H. C. Campbell; D. F. Clausen und H. D. Roussopoulas; A. I. Kokorin und K. D. Vasiljeva; P. D. Korzh; R. Belcher; M. G. Shurawlewa und G. I. Tschufarow; L. A. Wooten und W. G. Guldner; W. M. Murray und S. E. Q. Ashley; W. M. Murray und L. W. Niedrach; J. K. Stanley und T. D. Yensen; R. W. Gurry und H. Trigg; J. J. Naughton und H. H. Uhlig; Ch. E. Nesbitt und J. Henderson; H. Gahlenbrach und H. Schlechtweg; M. v. Ardenne und F. Bernhard) 425

III. Chemische Analyse organischer Stoffe.

Von

R. Fresenius. H. Freytag. A. Kurtenacker. O. Sauter. W. Zimmermann.

Literatur (W. Langenbeck; F. Pregl; L. Kofler und Adelheid Kofler) . . . 296

Literatur (H. Staudinger; L. Kofler und Adelheid Kofler) 450

1. Elementaranalyse

Selen als Katalysator bei der Kjeldahlisierung (S. M. Patel und A. Sreenivasan) 451

Mikrobestimmung des Schwefels in organischen Verbindungen (J. F. Alicino; G. Ingram; Brewster und Riemann) 451

2. Qualitative und quantitative Analyse.

Bestimmung von Alkyldisulfiden in Ab- und Anwesenheit von Mercaptanen (I. M. Kolthoff, D. R. May, P. Morgan, H. A. Laitinen und A. S. O'Brien) 299

Bestimmung von Hydrochinon (I. M. Kolthoff und Th. S. Lee; I. M. Kolthoff) 300

Amperometrische Titration von Styrol mit Kaliumbromat (I. M. Kolthoff und F. A. Bovey) 301

Analyse wasserlöslicher Chlorhydrine (L. Trafelet) 452

Bestimmung von Cyclopropan (F. R. Brooks, R. E. Murdock und V. Zahn) 453

Seite

Gamma-Hexachlorcyclohexan (L. W. Daasch; N. R. Trenner, R. W. Walker, Byron Arison und R. P. Buhs; W. M. Hoskins und A. H. Caldwell; R. E. Slade; C. V. Bowen und M. H. Pogorelskin; J. B. La Clair; T. van der Linden; S. I. Cristol; K. B. Kauer; R. H. Kimbull und L. E. Tufts; K. Schwabe; H. Keller; G. Dragt; J. J. Lingane und H. A. Laitinen) . . . 454

IV. Spezielle analytische Methoden.

1. Auf Lebensmittel und Gesundheitspflege bezügliche.

Von

L. Acker. A. Eichler. R. Fresenius. H. Freytag. W. Grütz. A. Kurtenacker.

Bestimmung von Formaldehyd und Hexamethylentetramin in Nahrungsmitteln (G. Wendland) . . . 190

Nachweis von künstlichen Farbstoffen (H. Roleff) . . . 190

Nachweis von Veränderungen in konservierten pflanzlichen Lebensmitteln (H. Frieß) . . . 191

Nachweis von Adipinsäure in Backpulvern, Heiß- und Kaltgetränken (E. Kröller) . . . 191

Bestimmung der Würzkraft heimischer Würzkräuter (Schmalfuß, Fielmann und Stadie) . . . 191

Bestimmung der gesamten schwefligen Säure in Süßmosten (Weinmann und Walther) . . . 191

Untersuchung von Brennwein unter Berücksichtigung der stufenphotometrischen Methode (H. Riffart und W. Diemair) . . . 192

Prüfung auf Raffinose in Ablaufsirupen (J. Großfeld) . . . 192

Beurteilung von Stärkesirup nach dem Inversionsvermögen (K. Heyns) . . 193

Bestimmung der löslichen Stärke, besonders in Kindermehlen (J. Großfeld) 193

Einfluß von Formalin auf das Ergebnis der Fettbestimmungen nach Gerber in Buttermilch (H. Mulder) . . . 194

Nachweis von Magermilch in Vollmilch (P. Wettstein) . . . 194

Qualitätsbeurteilung von Trockenei (G. Wendland) . . . 194

Beiträge zur Federzahl (R. Grau; R. Grau, C. Mechlinski und H. Bonmann; R. Grau und H. Bonmann) . . . 195

Beziehungen zwischen Kalorienwert und Fremdwassergehalt bei Fleisch und Wurstwaren (R. Grau) . . . 195

Ermittlung von Chloraten und Fluoriden in Fleisch und Wurstwaren (Bohm und Denk) . . . 196

Chemische Zusammensetzung der Sojakeimmasse und Bestimmung des Zusatzes derselben in der Wurst (Borchers) . . . 196

Nachweis von Arsen in Brühwürfeln, Pasten und ähnlichen Erzeugnissen (C. Massatsch) . . . 196

Vereinfachte Enzymreaktionen zur Beurteilung von Trockengemüsen (W. Diemair) . . . 197

Bestimmung von Vitamin A durch die Carr-Price-Reaktion (H. Hoch) . . 197

Mikrobestimmung von Vitamin A und Carotin (F. Urban, B. Milder und C. Carruthers) . . . 197

Empfindliche Vitamin B_2-Farbreaktion (H. Wachsmuth) . . . 198

Ausschaltung fremder reduzierender Stoffe bei der Bestimmung der Ascorbinsäure nach Tillmans (R. Strohecker) . . . 198

Ascorbinsäuregehalt von Sanddornbeerensaft (C. Griebel und M. Rohkohl) . . . 198

Seite

Mikromethode zu Bestimmung des Gesamtstickstoffs (D. Brüel, H. Holter, K. Linderstrøm-Lang und K. Rozits) 199

Bestimmungen von Pantothensäure und β-Alanin in tierischen und pflanzlichen Objekten (N. Nielsen, V. Hartelins und G. Johansen) 199

Nomenklatur, Stöchiometrie und Analyse in der Pektinchemie (F. A. Henglein) 200

Literatur (W. Olszewski [Klut-Olszewski]) 302

Analyse von Schwefelquellen. Mit 1 Textabbildung (E. M. Justiz) . . . 303

Messung des Feuchtigkeitsgehaltes von Lebensmitteln (G. Bouyoucos und H. A. Cardinell) 304

Stickstoffbestimmung ohne Destillation für Lebensmittel (E. Kröller; K. Marzali und W. Rieman) 304

Analyse der Kirschwässer (G. Bonifazi) 305

Bestimmung der quantitativen Zusammensetzung der Mischungen von Mahlprodukten von Roggen und Weizen (H. M. R. Hintzer und I. van der Lee) 305

Rahmfettbestimmung nach der Säuremethode (G. Schwarz u. H. Mumm) 305

Bestimmung von DDT in Milch durch Bestimmung des organischen Chlors (R. H. Carter) 305

Colorimetrische Bestimmung von DDT in Milch und fetthaltigen Stoffen (M. S. Schechter, M. A. Pogorelskin und H. L. Haller) 306

Colorimetrische Kontrolle des Blausäuregehaltes von Nahrungsmitteln vegetabilischen Ursprungs (I. Lavollay und Bui-Xuan-Nhuan) 306

Prüfung von Butter auf Verdorbenheit (K. Vas) 306

Bestimmung der freien Fettsäuren in Trockenei (L. Kline und C. M. Johnson) 307

Bestimmung von Carotinoiden und Lipoidaminoaldehydprodukten in Trockenei (H. I. Dutton und B. C. Edwards) 307

Chemische Bestimmung von Vitamin A in Trockenei (C. R. Thompson, M. A. Evan, S. M. Hauge, B. B. Bohren und F. W. Quackenbush) 307

Bestimmung von Gesamt-β-Carotin in süßen Kartoffeln (R. T. O'Connor, D. C. Heinzelmann und M. E. Jefferson) 308

Chemische Bestimmung von Vitamin A in Nahrungsmitteln (W. Brew und M. B. Scott) 308

Bestimmung von Vitamin A in Fischleberöl (A. E. Sobel und H. Werbin) . . 308

Vitamin B_1-Bestimmung in Lebensmitteln nach dem Thiochromverfahren (W. Diemair und W. Fresenius; B. Jansen) 309

Vitamin C (Th. Sabalitschka; W. K. Schwarze und E. Günther; G. Wendland; E. Günther; Th. Sabalitschka und I. Markgraf; Th. Sabalitschka; L. F. Levy; H. F. W. Kirkpatrick; H. M. Rauen und M. Devescovi; S. W. Souci; G. Wendland; J. Koch und W. Diemair; I. H. Singer und M. N. Milner; R. A. Herzner und C. Graf Kuefstein; K. Leupin und J. Steiner) 310

Spektrophotometrische Bestimmung von Vitamin D (I. B. de Witt und M. X. Sullivan) 313

Bestimmung von Tocopherol in Pflanzengeweben (M. E. Wall und E. G. Kelley) 313

Polarographische Bestimmung von Zinn in Lebensmitteln (E. M. Godar und O. R. Alexander) 458

Nachweis synthetischen Fetts (W. Diemair und K. H. Schröder; W. Sandermann) 459

Bestimmung geringer Beimengungen von Milchpulver im Mehl (E. C. Dawson) 460

Bestimmung von Eigelb in Weißei (I. H. Cook und V. C. Mehlenbacher) . . 460

Seite

Schnellbestimmung von Proteinen in Nahrungsmittelkonzentraten (L. M. Kulberg und P. A. Ssoifer) 460
Luminiscenzanalyse zur Untersuchung von Fischen (A. A. Adamova und Ss. Je. Spektor) 461
Bestimmung von Aneurin (Vitamin B_1) (G. Vastagh) 461
Chromatographische Bestimmung von Vitamin A (M. L. Cooley, I. B. Christiansen und C. H. Schroeder) 462
Bestimmung von Gesamt- und γ-Tocopherol (M. L. Quaife und P. L. Harris) 462
Polarographische Bestimmung von freier und gebundener Ascorbinsäure (H. Hasselbach; E. Kodiček und K. Wenig) 462

2. Auf Handel, Industrie und Landwirtschaft bezügliche Methoden.

Von

L. Acker. A. Eichler. R. Fresenius. H. Freytag. W. Grütz. H. Haas.

Bestimmung des wurzellöslichen Stickstoffs nach der Kleinpflanzenmethode von H. Neubauer (H. Neubauer) 202
Colorimetrische Bestimmung der Bodenreaktion und des Kalkbedarfs im Boden (Fr. Tödt) 203
Beziehungen zwischen Furfurol und schwefliger Säure und die analytische Bestimmung des Furfurols (Th. Höpner; Jayme und Sarten) 204
Sulfanilsäure als Holzschliffreagens in verschiedenen Anwendungsformen (A. Noll) 205
Ersatz der Fehlingschen Lösung durch eine neue einheitliche Reagenslösung (A. Noll) 206
Umwandlung von 2,3-Butylen-glykol in Acetylmethylcarbinol bei bakterieller Gärung (D. Paretsky und C. H. Werkman) 206
Jodometrische Bestimmung des Sauerstoffs in Gasen (W. Leithe; Lubberger-Wunsch; Lubberger-Broche) 314
Bestimmung des Bleigehaltes in Kraftstoffen (Bleitetraäthyl, W. Leithe) . . 315
Quantitative Isolierung der Hemicellulosen und summarische Analyse von Holz (L. E. Wise und E. K. Katliff; L. E. Wise, M. Murphy und A. A. d'Addieco) 315
Bestimmung der Hemicellulosen in Holocellulosen aus nicht verholztem Pflanzenmaterial (E. Bennet) 316
Schnellbestimmung des Cellulose-Gehaltes von Pappelhölzern (G. Jayme und U. Schenk) 316
Chemische Bodenuntersuchung (M. F. Morgan) 217
Literatur (R. Lüde) 464
Untersuchungen einiger Budapester Thermalquellen (E. Schulek und P. Rózsa) 464
Bestimmung von Glycerin in Gärungsrückständen (Ph. J. Elving, B. Warshowsky, E. Shoemaker und J. Margolit) 465
Bestimmung von Persulfat in Latex-Polymerisationsemulsionen (I. M. Kolthoff, L. S. Guss, D. R. May und A. I. Medalia) 466
Colorimetrische Bestimmung von p,p'-DDT (S. W. Chalkin) 467
Bestimmung kleiner Ammoniakmengen in Pflanzennährlösung (F. W. Kunstmann) 468
Cystinbestimmung in Pflanzensubstanzen (Hertha Benischke; F. A. Csonka; M. H. Sullivan und W. C. Hess) 468

Seite

3. Auf Pharmazie bezügliche Methoden

Von

A. Kurtenacker.

Literatur (Autenried-Keller; O. Medicus) 207
Literatur (K. Winterfeld) 317

4. Auf Physiologie und Pathologie bezügliche Methoden.

Von

R. Fresenius. R. Klockmann.

Mikromethode für die Bestimmung des Gesamtschwefels im enteiweißten Serum (H. Hanson) 90
Neuartige Methode zur Mikroschnellbestimmung der Eiweißstoffe im Serum (H. J. Antweiler) 91
Literatur (Fr. Fischler) 470

Aus dem Deutschen Forschungsinstitut für Textilindustrie Reutlingen-Stuttgart.

Über einen Nachweis von Magnesium mit Azofarbstoffen.

Von

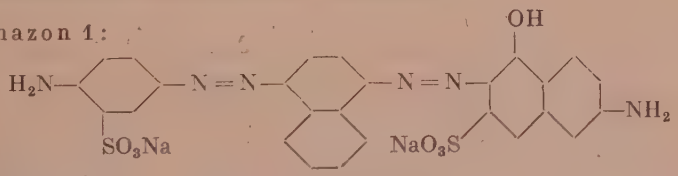
HERMANN RÄTH und ALBERTO SANCHEZ.

(Eingegangen am 19. Juni 1944.)

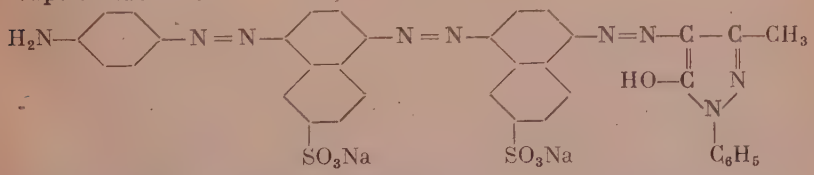
In der Literatur ist eine ganze Anzahl von Farbstoffreaktionen zum Nachweis von Magnesium angegeben. Bei einer Gruppe dieser Farbstoffreagenzien handelt es sich um Disazofarbstoffe von symmetrischem Bau, wie Toluylenorange R, Benzopurpurin 4B, Azoblau, Diaminreinblau FF bzw. Chikagoblau 6B[1]. Die ersten drei Farbstoffe leiten sich vom o-Tolidin, der letztere vom o-Dianisidin ab. Die genannten Farbstoffreagenzien werden für den Magnesiumnachweis in der Form benutzt, daß man die Untersuchungslösung zunächst mit der verdünnten Farbstofflösung und dann mit Natronlauge versetzt. Magnesiumhydroxyd adsorbiert organische Farbstoffe, und zwar besonders Azofarbstoffe intensiv. Hierbei erfolgt in einigen Fällen ein Farbtonumschlag, so daß die geringste Menge an Magnesiumhydroxyd erkannt werden kann, wenn überhaupt noch keine sichtbare Niederschlagsbildung eingetreten ist, da im Moment des Natronlaugezusatzes eine Farbänderung der mit Farbstoff versetzten magnesiumhaltigen Untersuchungslösung erfolgt.

Nachstehend werden zwei Azofarbstoffe genannt, die sich von den oben aufgeführten durch einen asymmetrischen Bau unterscheiden und teilweise noch empfindlicher reagieren als die genannten Farbstoffe. Es handelt sich um Farbstoffe der nachstehenden Konstitution[2]:

Naphthazon 1:



Naphthazon 2:



[1] Vgl. EEGRIVE, E.: diese Z. 76, 354 (1929).

[2] Die beiden Farbstoffe sind unter der Bezeichnung Naphthazon 1 bzw. Naphthazon 2 von E. MERCK, Darmstadt, zu beziehen.

Beide Farbstoffe geben rotviolett gefärbte wäßrige bzw. alkoholische Lösungen, deren Farbton bei Natronlaugezusatz sich nach Blauviolett verschiebt, und aus denen Magnesiumhydroxyd den Farbstoff mit *blauer* Farbe adsorbiert. Bei geringer Magnesiumkonzentration tritt zunächst lediglich eine Farbänderung der Lösung von Violett nach Blau auf, während bei höherer Magnesiumkonzentration durch Farbstoffadsorption blau gefärbtes Magnesiumhydroxyd ausfällt unter Entfärbung der Lösung. Die beiden Farbstoffe unterscheiden sich in ihrer Reaktionsart in der Weise, daß Naphthazon 1 eine *lavendelblaue* und Naphthazon 2 eine *türkisblaue* Adsorptionsfarbe liefert. Auf Grund des stärkeren Kontrastes zwischen der ursprünglichen Farbe und der Adsorptionsfarbe ist die Reaktion bei Naphthazon 2 empfindlicher als bei Naphthazon 1.

Ausführung der Reaktion:

Die zu prüfende Lösung wird zunächst mit einigen Tropfen der Farbstofflösung und dann mit einem Überschuß von 2 n Natronlauge versetzt. (Konzentration der Farbstofflösung: 0,02 g in 100 ml Wasser.)

Bei Gegenwart von Magnesium tritt ein Tonumschlag der Lösung von Violett nach Blau ein, und schließlich entsteht (namentlich beim Erhitzen oder bei höheren Magnesiumkonzentrationen) ein blauer Niederschlag, dessen Blau im Falle des Naphthazon 1 eine lavendelblaue und im Falle des Naphthazon 2 eine türkisblaue Nuance zeigt. In Abwesenheit von Magnesium behält die Lösung die violette Farbe der natronalkalischen Farbstofflösung. Die Verwendung entsprechender Vergleichslösungen erleichtert die Erkennung. (Erfassungsgrenze: etwa 0,1 γ/ml.) Die Reaktion wird von einer ganzen Reihe anderer Kationen nicht gestört, so daß der Nachweis auch *neben* Fremdkationen geführt werden kann. Calcium, Strontium und Barium bewirken keinerlei Tonänderung der Farbstofflösung. Falls es bei höheren Konzentrationen dieser Kationen zu Niederschlagsbildungen kommt, so sind diese Niederschläge pulvrig und nur äußerst schwach *violett* gefärbt, während der bei Magnesiumgegenwart auftretende Niederschlag schwammig und stark *blau* gefärbt ist.

Neben Aluminium, Zink, Chrom, Blei, Arsen, Antimon und Zinn ist der Nachweis des Magnesiums im allgemeinen möglich, da die Hydroxyde dieser Kationen in überschüssiger Natronlauge löslich sind. Ist allerdings viel Chrom neben geringen Mengen Magnesium vorhanden, dann wird die Erkennung des Magnesiums gestört. Überwiegt Aluminium gegenüber Magnesium beträchtlich, dann ist die mit Naphthazon 1 erzeugte Fällung eigenartigerweise *bordeauxrot* gefärbt, während sich die Nuance des mit Naphthazon 2 erzeugten Niederschlags nur wenig verschiebt. Liegen Kationen vor, die mit Natronlauge gefärbte und in Natronlaugeüberschuß unlösliche Hydroxyde bilden, wie Eisen, Mangan, Kobalt, dann ist die Erkennung des Magnesiums bei geringer Fremdkationen-Konzentration möglich, bei

höherer Konzentration dagegen wird die blaue Farbe des Magnesiumniederschlags durch den Fremdkationen-Niederschlag verdeckt. Bei Gegenwart von Nickel ist der Nachweis nicht spezifisch, da dessen Hydroxyd die beiden Farbstoffe ebenfalls mit blauer Farbe adsorbiert.

Professor Dr. Hermann Rath, (14b) Tübingen-Lustnau, Wilhelmstr. 125.

Aus dem Institut für spezielle analytische Chemie der Techn. Hochschule Hannover.

Zum Nachweis der Borsäure als Borfluorid.

Von

Wilhelm Geilmann und Helmut Bode.

Mit 1 Textabbildung.

(Eingegangen am 12. März 1948.)

Eine Durchsicht der Literatur[1] ergibt, daß die zweckmäßigste Form der Durchführung der „Turnerschen Probe" auf Borsäure, bei der am sichersten Störungen durch andere, die Flamme färbende Bestandteile ausgeschaltet werden, anscheinend in Vergessenheit geraten ist.

Fast alle Autoren empfehlen, das Gemisch der Probe mit CaF_2 und H_2SO_4 in die Bunsenflamme bzw. in den Mantel oder den Saum der Flamme zu bringen. Ein Arbeiten nach dieser Vorschrift ist unzweckmäßig, eigentlich sogar falsch, da hierbei eine Färbung der Flamme durch anwesende Alkalien und andere Stoffe eintritt, die die volle Ausnutzung der Empfindlichkeit der Reaktion verhindert.

BF_3 siedet bei —101° C und bildet sich aus einem Gemisch von B_2O_3 CaF_2 und H_2SO_4 bei +150 bis 225° C, so daß ein höheres Erhitzen zur Verflüchtigung des Borfluorids unnötig ist.

Die Prüfung der Substanz muß daher so durchgeführt werden, daß das Reaktionsgemisch überhaupt nicht in die Flamme gebracht, sondern nur in unmittelbarer Nähe der Flamme soweit erhitzt wird, daß die Umsetzung erfolgt und das entweichende BF_3 in den Saum der nicht zu großen Flamme gesaugt wird. Dies wird am einfachsten erreicht, wenn das zu prüfende Gemisch auf einer Platindrahtschlinge bis auf etwa 2 mm dem unteren Saum der Flamme genähert wird, der sich bei Anwesenheit von B_2O_3 auf eine mehr oder weniger große Strecke grün färbt. Die Dauer der Färbung ist

[1] Fresenius, R. u. G. Jander: Handbuch der analytischen Chemie, sowie fast alle Lehrbücher der analytischen Chemie und der Lötrohranalyse. Bunsen, R.: Flammenreaktionen, betont jedoch, daß die Probe am untersten, kältesten Teil der Flamme angestellt werden soll.

freilich infolge der leichten Flüchtigkeit von BF_3 nur kurz. Eine genügende Erwärmung der Probe ist dann gewährleistet, wenn beim Wegführen der Probe von der Flamme aus ihr SO_3-Dämpfe entweichen.

Für die Ausführung der Prüfung wird folgende *Arbeitsvorschrift* empfohlen: Einige Milligramme (5–10) der feinst gepulverten Probe werden mit der Hälfte bis der gleichen Menge an CaF_2 innig verrieben und mit einem Tropfen konz. H_2SO_4 [1] durchfeuchtet, so daß ein dicker Brei entsteht. Dieser wird mit einem zur flachen Spirale gerollten Platindraht (⌀ 0,25 mm) aufgenommen, der Flamme kurz über der Brenneröffnung auf 2–3 mm genähert und so lange erwärmt, bis SO_3-Dämpfe entweichen.

Bei Anwesenheit von B_2O_3 erscheint die grüne Borflamme kurz oberhalb der Probe und erstreckt sich über einen geringeren oder größeren Teil des Flammensaumes je nach der Menge des vorhandenen Bors.

Systematische Prüfungen an einem Gemisch von Calciumborat und Gips zeigten, daß ein Gehalt von 0,025% B_2O_3, entsprechend 2–3 γ B_2O_3 noch deutlich ansprach, während bei 0,1% und mehr recht kräftige und ausgedehnte, trotzdem nur kurze Zeit andauernde Färbungen hervorgebracht wurden. Bei Verreibungen eines borsäurehaltigen Glases mit borsäurefreiem Alkali-Kalk-Glase wurde als unterste noch erkennbare Grenze 0,03% B_2O_3 ermittelt.

Wird der Nachweis wie beschrieben ausgeführt, so treten Störungen der Flammenfärbung durch Alkali- und Erdalkalimetalle sowie durch Mo und P_2O_5 nicht ein. Die beiden zuletzt genannten geben nur dann eine grüne Flammenfärbung, wenn die Probe durch zu große Annäherung an die Flamme oder durch Einführung in die Flamme stärker erhitzt wird. Dagegen verursachen Cu, Tl, Re und Phosphide mehr oder weniger intensive grüne Färbungen der Flamme, die zu Verwechslungen führen können, während Se unter den gleichen Bedingungen die Flamme blau färbt und damit die Empfindlichkeit des Borsäurenachweises herabsetzt.

Eine Verschärfung des Nachweises durch Vergrößerung der Probenmenge ist beim Arbeiten mit dem Platindraht kaum zu erreichen, da das Erhitzen einer größeren Substanzmenge auf der Platinspirale unmöglich wird. Läßt man hingegen die Umsetzung in einem Gefäß erfolgen und leitet das gebildete Borfluorid in eine kleine Flamme[2], so kann man leicht eine größere Substanzmenge in Arbeit nehmen und so noch geringere Gehalte an B_2O_3 erfassen.

Recht gut bewährt hat sich für diesen Zweck die nachstehend skizzierte, leicht zu improvisierende Versuchsanordnung. In dem kleinen Reagensglas aus borfreiem Glase wird 0,01–0,1 g der Probe mit der entsprechenden

[1] Konz. H_2SO_4 ist dem oft empfohlenen Bisulfat vorzuziehen, da die Umsetzung leichter verläuft. Bei der Prüfung von Silicaten ist es zweckmäßig, die Menge von CaF_2 auf das Doppelte zu erhöhen.

[2] Gilbert, H.: Z. angew. Chem. **6**, 531 (1893) und andere.

Menge an CaF_3 (0,05–0,15 g) vermischt und mit einigen Tropfen konz. H_2SO_4 durchfeuchtet. Sofort wird der Stopfen mit Gas-Zu- und -Ableitungsrohr aufgesetzt. Das Ableitungsrohr besteht aus Quarz, oder trägt eine Quarzspitze, damit die Flamme nicht durch Glasbestandteile gefärbt wird. Zur Vertreibung der Luft wird einen Augenblick ein lebhafter Wasserstoff- oder Leuchtgasstrom eingeleitet, dann wird die Flamme angezündet und so einreguliert, daß sie etwa 5 mm hoch brennt. Anschließend wird das Gemisch mit einer Mikroflamme erwärmt, so daß BF_3 entweicht, das durch den Gasstrom mitgeführt wird und die Flamme grün färbt.

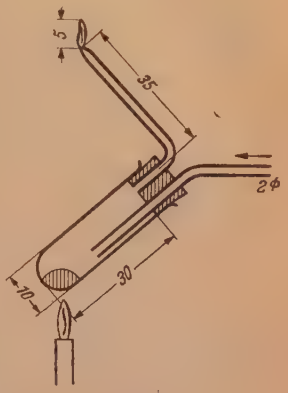


Abb. 1.

Bei Verwendung von 5 mg Substanz mit einem Gehalt von 0,005% B_2O_3, entsprechend 0,25 γ B_2O_3, trat eine kurze, aber recht deutliche Grünfärbung auf, während 0,1 g der gleichen Probe eine starke Grünfärbung verursachte, die ein gut erkennbares Spektrum zeigte. Die Grenze der Nachweisbarkeit liegt bei gleicher Einwaage etwa bei 0,0005–0,0003% B_2O_3, entsprechend einer Menge von etwa 0,5 γ B_2O_3.

Alkalien und Erdalkalien sowie WO_3, MoO_3, P_2O_5 und Se stören nicht, während Cu, Tl[1], Re und PH_3 der Flamme unter diesen Versuchsbedingungen ebenfalls eine grüne Färbung erteilen. Die durch Cu bewirkte Färbung läßt sich übrigens dadurch ausschalten, daß der untere Teil des Ableitungsrohres auf eine Strecke von etwa 2 cm mit Asbestfasern locker verstopft wird. Bei gleichzeitiger Anwesenheit von Chloriden und Chromat entsteht Chromylchlorid, das einen leuchtenden Streifen in der Flamme und eine rosenrote Färbung ihrer Spitze verursacht, wodurch eine schwache Grünfärbung überdeckt werden kann.

Bei der Empfindlichkeit der Reaktion und der Möglichkeit der Abgabe von Bor aus dem benutzten Glase darf die Durchführung eines Blindversuches unter Verwendung von reinem Quarz oder $CaSO_4$ nicht unterlassen werden.

---

[1] Die durch Tl bei dieser Versuchsanordnung verursachte grüne Flammenfärbung ist recht empfindlich, so daß man sie bei sicherer Abwesenheit von B in besonderen Fällen zum Nachweis von Tl heranziehen kann. So ließen sich 5 γ Tl in 10 mg getrockneter organischer Substanz ohne weiteres erkennen.

Professor Dr. Wilhelm Geilmann, (20a) Hannover, Callinstr. 46.

Aus der Staatl. Chem. Untersuchungsanstalt Frankfurt a. M.

Ein neues exaktes Schnellbestimmungsverfahren für Bleitetraäthyl in Kraftstoffen.

Von

Ernst Kröller.

Mit 2 Textabbildungen.

(Eingegangen am 5. Januar 1948.)

Durch den restlosen Einsatz aller verfügbaren Benzine als Motorentreibstoff werden auch solche geringerer Qualität herangezogen. Diese Benzine sind jedoch meistens nicht klopffest und werden daher mit den notwendigen Mengen des Antiklopfmittels „Ethyl-Fluid" versetzt, einer Mischung, die neben Petroleum, Äthylenbromid und Sudan-Farbstoff als wirksamen Bestandteil Bleitetraäthyl enthält. Man kann daher durch Ermittlung des Bleitetraäthylgehaltes wichtige Rückschlüsse auf die Qualität und Zusammensetzung des Benzins ziehen, so daß die Technik ein großes Interesse an einem brauchbaren, d. h. möglichst einfachen, schnellen und exakten Verfahren zur Bestimmung von Bleitetraäthyl in Kraftstoffen besitzt.

Von der großen Anzahl der dafür ausgearbeiteten Verfahren haben sich in der Praxis etwa nur 8 einigermaßen durchsetzen können, die sich je nach Art ihrer Durchführung in zwei Gruppen gliedern:

1. Gruppe: Das Bleitetraäthyl wird in ein Bleisalz umgewandelt. Diese Verfahren führen Bleitetraäthyl durch Anwendung kräftig wirkender Reagenzien in ein einfaches Blei(II)-salz über, das nach den bekannten Methoden der anorganischen Analyse gewichts- oder maßanalytisch bestimmt wird. Hierhin gehört auch das Brom-Sulfat-Verfahren von W. Ulrich [1], das allgemein als sicherste Methode der Bleitetraäthylbestimmung angesehen wird und daher auch in den folgenden Untersuchungen als Vergleichsmethode herangezogen wurde. Hierbei wird das Bleitetraäthyl durch in Tetrachlorkohlenstoff gelöstes Brom in Bleibromid umgewandelt, das man mit verdünnter Salpetersäure aus dem Kraftstoff ausschüttelt. Die Lösung wird in einem gewogenen Tiegel unter Zusatz einiger Tropfen Schwefelsäure eingedampft, worauf man das entstandene Bleisulfat wägt. Die Genauigkeit beträgt — 2,5 bis + 0,4% absolut. Der Zeitbedarf aller Verfahren dieser Gruppe liegt zwischen einer und vier Stunden.

2. Gruppe: Das Bleitetraäthyl wird in ein Di- oder Triäthylbleihalogenid umgewandelt. Im Gegensatz zu den oben beschriebenen Methoden wird bei

diesen Verfahren, von denen bisher zwei bekanntgeworden sind, das Bleitetraäthyl durch mild wirkende Halogenierungsmittel nur teilweise abgebaut, wobei die Tri- bzw. Diäthylbleihalogenide entstehen, die *schwache* Elektrolyte darstellen. Diese Verfahren können in ca. 20 Minuten durchgeführt werden, besitzen jedoch keine allzu große Genauigkeit.

Von den von der Praxis an eine Bleitetraäthylbestimmung gestellten Anforderungen: Schnelligkeit der Bestimmung bei gleichzeitiger Einfachheit und größtmöglicher Exaktheit, wird von den oben beschriebenen Verfahren nur immer die eine oder andere erfüllt. Es erschien daher erwünscht, ein Verfahren auszuarbeiten, das in hohem Maße alle Forderungen erfüllt. Dies ist durch die Schaffung des *Jodmonochlorid*-Verfahrens praktisch erreicht worden. Über die hierzu angestellten Untersuchungen soll im folgenden berichtet werden:

Die Einführung von Halogen in Bleitetraäthyl:

Durch seinen kohlenwasserstoffähnlichen Aufbau ist das Bleitetraäthyl ein verhältnismäßig reaktionsträger Körper, so daß es, um analytisch bestimmbar zu werden, erst in eine reaktionsfähige Verbindung übergeführt werden muß. Dies gelingt am leichtesten durch Einführung von Halogen, wobei Chlor und Brom bei Zimmertemperatur teilweise bis zu Bleichlorid bzw. Bromid abbauen, während Jod sehr unbeständiges Triäthylbleijodid bildet. Da es aussichtslos erschien, ein exaktes Bleitetraäthyl-Bestimmungsverfahren auf diesen Reaktionen, die stets gemischte Reaktionsprodukte liefern, aufzubauen, wurde nach einem neuen Halogenierungsmittel gesucht, das bei Zimmertemperatur quantitativ ein stets einheitliches Reaktionsprodukt liefert. Bei systematischen Versuchen, über die in einem der nächsten Hefte dieser Zeitschrift ausführlicher berichtet werden soll, zeigte sich, daß Jodmonochlorid diese Forderung erfüllt, indem es Bleitetraäthyl in allen organischen Lösungsmitteln bei Zimmertemperatur sofort und quantitativ nach der Gleichung:

$$(C_2H_5)_4Pb + 4\,JCl = (C_2H_5)_2PbCl_2 + 2\,C_2H_5Cl + 2\,J_2$$

zu Diäthylbleidichlorid umsetzt. Dieses bildet in Benzinkohlenwasserstoffen schwer lösliche, weiße, glänzende, dem Bleichlorid ähnliche Nadeln. Um stets quantitative Abscheidung zu erreichen, sind mehrere Fehlerquellen auszuschalten, und zwar hauptsächlich die Löslichkeit des Diäthylbleidichlorids im Kraftstoff, die Möglichkeit seiner Fällungsverzögerung oder -behinderung durch die Bildung übersättigter oder kolloider Lösungen und die Ausfällung unlöslicher Harze aus stark ungesättigten Kraftstoffen. Alle diese Fehlerquellen lassen sich, wie eingehende Untersuchungen ergaben, durch Zusatz von Heptan und Tetrachloräthan beheben. Auch wird die Fällungsform des Niederschlages durch Zusatz von Tetrachloräthan günstig beeinflußt, so daß er leicht ausflockt und gut filtrierbar wird. Nach vielen

Versuchen, die sich auf die verschiedenartigsten Kraftstoffe erstreckten, führt man die Chlorierung des Bleitetraäthyls zweckmäßig in einem Gemisch von 10 ml des verbleiten Benzins mit 15 ml Tetrachloräthan und 15 ml Heptan durch und gibt nach Abscheidung des Diäthylbleidichlorids zur Förderung des Zusammenballens noch weitere 5 ml Tetrachloräthan zu. 100 ml der gesättigten Lösung des Diäthylbleidichlorids in einem solchen Gemisch enthalten bei 20° C 0,9 mg $(C_2H_5)_2PbCl_2$. Während der kurzen Einwirkungsdauer des Lösungsgemischs bei der Fällung löst sich jedoch nur ein Bruchteil dieser Menge auf.

Die praktische Durchführung der Fällung und Isolierung des Diäthylbleidichlorids.

Es wurde eine kleine Apparatur entwickelt, die es gestattet, Fällung, Filtration, Auswaschen, Lösen und Bestimmen des Diäthylbleidichlorids in ein und demselben Gefäß vorzunehmen. Die in Abb. 1 wiedergegebene Apparatur besteht aus einem 10–12 cm hohen birnenförmigen Gefäß von etwa 150 ml Inhalt, in welchem der Kraftstoff mit dem Chlorierungsmittel sowie mit Heptan und Tetrachloräthan im oben angegebenen Volumenverhältnis versetzt wird. Das Zusammenballen des ausgeschiedenen Niederschlages wird durch Zusatz von weiterem Tetrachloräthan gefördert. Dann wird ein doppelt durchbohrter Gummistopfen aufgesetzt. Durch die mittlere Bohrung wird ein rechtwinklig gebogenes Glasrohr eingeführt, an das mittels Gummiverbindung ein Filterstäbchen – B 2 – der Berliner Porzellanmanufaktur so angeschlossen ist, daß die Filterfläche etwa 1 mm über dem Boden der Glasbirne hängt. Durch die seitlich angebrachte Bohrung führt ein T-Stück von 5 bis 6 mm Rohr-⌀, auf das ein Trichterrohr von 2 bis 3 mm Rohr-⌀ mittels Gummiverbindung aufgesetzt ist. Das an das Filterstäbchen angeschlossene Winkelrohr wird, wie die Abb. 1 zeigt, durch ein Stück Gummischlauch mit einem rechtwinkligen Glasrohr verbunden, das mit Hilfe eines Gummistopfens auf eine Saugflasche aufgesetzt ist. Die Saugflasche wird an eine Pumpe angeschlossen. Als solche dient im Laboratorium eine Wasserstrahlpumpe, außerhalb des Laboratoriums ist eine nach Art einer Fahrradpumpe arbeitende Kolbenpumpe mit Handbetrieb recht brauchbar. Das Absaugen muß, um ein Verstopfen des Filters zu vermeiden, mit mäßiger Geschwindigkeit erfolgen. Wenn die Flüssigkeit vollständig in die Vorlage hinein abgesaugt ist, wird die Verbindung zur Pumpe gelöst. Die Wandung der Glasbirne und der Niederschlag werden mit Heptan ausgewaschen, das man unter kreisender Bewegung der Glasbirne durch das aufgesetzte Trichterrohr einfließen läßt. Nach Absaugen des Waschheptans spült man noch 2–3mal mit Äther in der gleichen Weise nach und entleert das Filterstäbchen schließlich vollständig von Flüssigkeit. Um das in der Glasbirne zurückgebliebene, sorgfältig ausgewaschene Diäthylbleidichlorid in Lösung zu bringen, entfernt man die Saugflasche, die

als Vorlage diente, und vervollständigt die kleine Apparatur gemäß Abb. 2. Die Kugel des Trichterrohrs wird durch einen Stopfen verschlossen und das T-Stück durch einen Gummischlauch mit der Pumpe verbunden. An

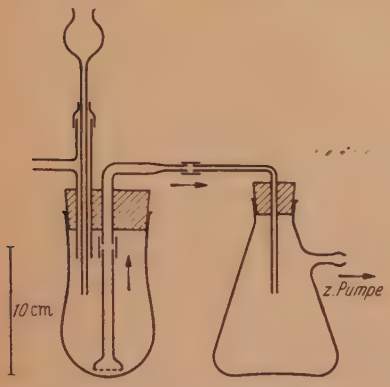


Abb. 1. Fertig zur Filtration.

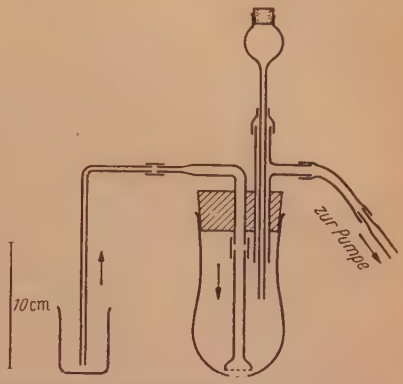


Abb. 2. Anordnung z. Lösen des Filterrückstands.

Apparatur zur Bestimmung von Bleitetraäthyl in Kraftstoffen.

das mit dem Filterstäbchen verbundene Winkelrohr wird mittels Gummischlauchs ein rechtwinklig gebogenes Glasrohr angeschlossen, das in ein mit dem Lösungsmittel gefülltes Becherglas taucht. Dadurch wird das Lösungsmittel durch das Filterstäbchen, jedoch jetzt in umgekehrter Richtung, in die Glasbirne eingesaugt und der Niederschlag löst sich auf. Dann wird der Gummistopfen von der Glasbirne abgenommen und das Filterstäbchen mit Lösungsmittel abgespült. Die so erhaltene Lösung ist jetzt noch quantitativ zu bestimmen.

Die quantitative Bestimmung von Diäthylbleidichlorid.

Wie die Triäthylbleimonohalogenide sind auch die Diäthylbleidihalogenide schwache Elektrolyte. G. L. Lewis, P. F. Oesper und C. P. Smyth [2] konnten z. B. aus Messungen des Dipolmomentes berechnen, daß das Diäthylbleidichlorid eine Blei-Chlor-Bindung hat, die zu etwa 34% Ionencharakter besitzt. Tatsächlich dissoziiert das Diäthylbleidichlorid in wäßriger und alkoholischer Lösung teilweise in Diäthylblei-Ionen und Chlor-Ionen.

$$(C_2H_5)_2PbCl_2 = (C_2H_5)_2Pb^{\cdot\cdot} + 2\,Cl'.$$

Die quantitative Bestimmung reiner Diäthylbleidichlorid-Lösungen kann daher ebensowohl auf Reaktionen der Diäthylblei-Ionen als auch auf solche der Chlor-Ionen aufgebaut werden. Die quantitative Bestimmung der Diäthylblei-Ionen mit Diphenylthiocarbazon ist wegen der ungewöhnlichen Empfindlichkeit der Reagenslösung für Untersuchungen außerhalb des Laboratoriums ungeeignet. Die Bestimmung der Chlor-Ionen dagegen

hat sich nach einer besonders hierfür ausgearbeiteten Modifikation des mercurimetrischen Verfahrens von DUBSKÝ und TRTÍLEK [3] in methanolischer Lösung des Diäthylbleidichlorides mit Quecksilberperchlorat-Lösung und Diphenylcarbazid als Indikator wegen ihrer großen Empfindlichkeit und Einfachheit bestens bewährt. Dazu wird die methanolische Chlorid-Lösung mit 2 Tropfen gesättigter methanolischer Diphenylcarbazid-Lösung versetzt und mit einer wäßrigen überchlorsauren Quecksilberperchlorat-Lösung titriert, wobei die anfangs gelbe Farbe der Lösung bei Überschreiten des Äquivalenzpunktes scharf in Rosa umschlägt. Bei weiterem Zusatz von Quecksilber-Ionen entsteht ein blau-violetter Niederschlag eines Diphenylcarbazid-Quecksilber-Komplexsalzes. Bis zur ersten Erkennung des Indikator-Umschlages wird stets eine geringe Menge Maßlösung mehr verbraucht, die, wie folgende Tabelle zeigt, von der Konzentration der Maßlösung an freier Überchlorsäure abhängig ist.

Tabelle 1.

Konzentration an $HClO_4$ in 0,02 n $Hg(ClO_4)_2$-Lsg.	Verbrauch an Maßlösung		
	ml berechnet	ml gefunden	Fehler in ml
0,1 n	7,56	7,83	+ 0,27
0,5 n	7,56	7,66	+ 0,10
1,0 n	7,56	7,59	+ 0,03

Zahlreiche Versuche haben ergeben, daß sich eine 0,02 n Quecksilberlösung, die gleichzeitig 0,5 n an Überchlorsäure ist, am besten bewährt. Der Titrierfehler beträgt dann stets + 0,1 ml der Maßlösung.

Untersuchungen über den Reaktionsverlauf des Jodmonochlorides mit Bleitetraäthyl in technischen Kraftstoffen.

Als Lösungsmittel für das Jodmonochlorid wurde Tetrachloräthan verwendet, weil es sich mit den Kraftstoffen in allen Verhältnissen gut mischt, von Jodmonochlorid praktisch nicht angegriffen wird und die Ausfällung des Diäthylbleidichlorides günstig beeinflußt. Von der Lösung, die 20 g JCl im Liter enthielt, wurden im allgemeinen 15 ml verwendet. Da in einer Bestimmung durchschnittlich etwa 20 mg = 0,06 Millimol Bleitetraäthyl zur Reaktion kommen, 15 ml der Jodmonochloridlösung aber etwa 2 Millimol JCl enthalten, ist das Molverhältnis in der reagierenden Lösung rund 1 : 30.

Während bei allen paraffinischen Kraftstoffen, die zunächst zur Übertragung des Verfahrens in die Technik durchgeprüft wurden, das Bleitetraäthyl quantitativ durch das Jodmonochlorid zu Diäthylbleidichlorid umgesetzt wurde, das ohne Schwierigkeit titriert werden konnte und dessen Menge, wie die folgende Tabelle zeigt, streng proportional dem darin ent-

haltenen Bleitetraäthyl war, traten bei 9 von insgesamt 45 durchgeprüften aromatischen und naphthenischen Kraftstoffen erhebliche Schwierigkeiten bei der Analyse auf. Bei sechs dieser Kraftstoffe fiel trotz Zugabe größerer Mengen Jodmonochlorid kein Niederschlag aus, während bei den drei übrigen farbige, schlecht filtrierbare, feine Niederschläge ausfielen, deren gefärbte Lösungen, wie die Tabelle 2 zeigt, aber einen viel zu hohen Chlorgehalt aufwiesen.

Tabelle 2.

Kraftstoff	Volumen-% Bleitetraäthyl	
	nach Ulrich	nach JCl-Verfahren
	a) Paraffinisch	
ET 100	0,091	0,090
ET 110	0,097	0,095
ET 120	0,090	0,090
ET 300	0,096	0,094
	b) Aromatisch, Naphthenisch	
VT 320	0,134	0,188
Eich C 3 Olex	0,111	0,144
CV 2b	0,120	0,185

Diese Beobachtungen zeigen deutlich, daß in den ungesättigten Kraftstoffen gelegentlich nicht nur Bestandteile enthalten sind, oder bei der Chlorierung entstehen, die den Umsatz des Bleitetraäthyls mit Jodmonochlorid verhindern oder die Abscheidung des Diäthylbleidichlorids verzögern, sondern daß diese Kraftstoffe auch Anteile enthalten können, die selbst mit JCl unter Bildung salzartiger Chlorsubstitutionsprodukte reagieren; damit wird natürlich ein zu hoher Gehalt an Bleitetraäthyl vorgetäuscht.

Natur der störenden Kraftstoffbestandteile.

Um eine Übersicht über diejenigen Stoffe bzw. Stoffklassen zu gewinnen, die bei der Behandlung bleitetraäthylhaltiger Benzine die Bildung und Abscheidung des Diäthylbleidichlorids ungünstig beeinflussen, wurde ein verbleiter Kraftstoff, der selbst keinerlei störende Bestandteile enthält, in einer größeren Versuchsreihe jeweils mit einem Stoff versetzt, dessen Wirkung auf die Bleitetraäthylbestimmung mit Jodmonochlorid geprüft werden sollte. Es wurde je 1 Tropfen bzw. ein kleiner Krystall zu je 10 ml Kraftstoff zugegeben, dann wurde die Bestimmung in der üblichen Weise durchgeführt. Es wurde stets ein aromatenhaltiges Steinkohlenhydrierbenzin VT 707 mit 0,143 Vol-% Bleitetraäthyl verwendet. Zunächst wurde der Einfluß folgender Kohlenwasserstoffe geprüft: Toluol, Xylol, Äthylbenzol, Mesitylen, Pseudocumol, Cymol, Tetralin, Inden, Hydrinden, Cyclo-

hexan, Camphen, Phellandren, Amylen, Isoamylen, Caprylen und Hexylen. Dabei wurden Abweichungen von maximal ± 0,001 Vol-% vom wahren Bleitetraäthylgehalt beobachtet. Hiernach stören also ungesättigte und gesättigte aliphatische, aromatische und hydroaromatische Kohlenwasserstoffe aller Art nicht im geringsten. Anschließend wurde die Wirkung der sauerstoffhaltigen Verbindungen: Äthylalkohol, Methylalkohol, Isopropylalkohol, Acrolein, Anisol, Aceton, Methyläthylketon, Phenol, Kresole, Kreosot und Hemmstoff ZV 1 geprüft. Auch hier wurden nur Abweichungen von ± 0,002 Vol-% festgestellt. Auch Alkohole, Äther, Aldehyde und Ketone sowie andere sauerstoffhaltige Verbindungen, zu denen auch der Hemmstoff ZV 1, der das Altern der Bleibenzine verhindern soll, gehört, stören also die Bleibestimmung in kleiner Konzentration nicht. Alkohol in größeren Mengen (Kraftsprit) sowie großer Wassergehalt der Benzine stören jedoch erheblich. Darüber wird noch ausführlich berichtet werden. Endlich wurden auch die stickstoff- und schwefelhaltigen Substanzen auf ihren Einfluß bei der Bleibestimmung im Kraftstoff geprüft. Folgende Tabelle gibt hierüber näheren Aufschluß:

Tabelle 3.

Zusatz	Volumen-% Bleitetraäthyl	
	gegeben	gefunden
Diäthylamin	0,143	0,170
Tetraäthylammonium	0,143	0,162
Pyridin	0,143	0,171
Anilin	0,143	0,156
Picolin	0,143	0,150
Indol	0,143	0,176
Pyrrol	0,143	0,000
Chinolin	0,143	0,172
Piperidin	0,143	0,171
Äthylhydrosulfid	0,143	0,168
Diäthylsulfid	0,143	0,160
Thiophen	0,143	0,142
Schwefelkohlenstoff	0,143	0,143
Diäthyldisulfid	0,143	0,142
Schwefel	0,143	0,143
Propionitril	0,143	0,142
Benzylcyanid	0,143	0,144

Hierbei beobachtete man vielfach die gleiche Störwirkung wie an den Kraftstoffen Eich C 3 und VT 320. Der Niederschlag fiel nur zögernd und sehr feinkrystallin aus, war zudem meistens durch einen anhängenden und schwer auswaschbaren Farbstoff verunreinigt. Die methanolische Lösung zeigte stets einen höheren Chlorgehalt als dem Diäthylbleidichlorid entspricht. Es ist nun schon früher z. B. von A. PICTET und G. KRAFFT [4] festgestellt

worden, daß stickstoffhaltige organische Basen Anlagerungsverbindungen mit Jodmonochlorid bilden. Dabei entstehen durch Polarisation des Jodmonochlorides und Anlagerung des positiven Jodions an das einsame Elektronenpaar des dreiwertigen Stickstoffs ausgesprochen salzartige Verbindungen, z. B.

$$H_5C_5N + JCl = H_5C_5NJ^{\cdot} + Cl',$$

die in Äther und Kohlenwasserstoffen praktisch unlöslich sind, die sich aber in Wasser und Alkohol leicht lösen. In der methanolischen Lösung fällt mit Silbernitrat augenblicklich Silberchlorid, bei längerem Stehen auch Silberjodid. In Kraftstoffen, die, wenn auch nur in geringer Konzentration, derartige Stickstoffbasen enthalten, müssen also bei Zusatz von JCl die entsprechenden salzartigen, in ihrer Konstitution den Hydrochloriden entsprechenden Anlagerungsverbindungen entstehen; sie scheiden sich zusammen mit dem Diäthylbleidichlorid aus, werden wie dieses in Methanol gelöst und bei der Titration von Cl′ miterfaßt. Der starke Mehrverbrauch an Maßlösung findet damit seine Erklärung. Der Zusatz von Pyrrol verhindert überhaupt die Fällung von Diäthylbleidichlorid. Auch schwefelhaltige Stoffe, wie Mercaptane und Thioäther, machen sich störend bemerkbar, weil sie ebenfalls imstande sind, JCl anzulagern. Sie bilden offenbar salzartige Verbindungen vom Typus der Sulfoniumsalze. Denn auch nach Zusatz von Äthylhydrosulfid bzw. Diäthylsulfid zum Kraftstoff wurden durch JCl Niederschläge gefällt, die, in Methanol gelöst, wesentlich mehr Maßlösung verbrauchten, als nach dem Bleitetraäthylgehalt des Kraftstoffes zu erwarten war. Nitrile, Schwefelkohlenstoff, Thiophen und Schwefel sowie Diäthyldisulfid erwiesen sich als unschädlich.

Entfernung der störenden Kraftstoffbestandteile.

In Kraftstoffen, die derartige Störsubstanzen enthalten, läßt sich das Bleitetraäthyl nur dann quantitativ bestimmen, wenn man zuvor für vollständige Entfernung der schädlichen Anteile gesorgt hat. Stickstoffbasen lassen sich nach eigenen Versuchsreihen durch Ausschütteln des Kraftstoffes mit 2 n Schwefelsäure leicht entfernen; Pyrrol, Thioalkohole und Thioäther werden durch Ausschütteln des Kraftstoffes mit 4 n Kalilauge und Nachwaschen mit 2 n Schwefelsäure und Wasser beseitigt. Pyrrol bildet dabei Pyrrolkalium, Thioalkohole gehen als Kaliummercaptide in die wäßrige Phase; Thioäther bilden mit der Kalilauge ebenfalls Kaliummercaptid neben dem entsprechenden Alkohol. Somit können alle Inhaltsstoffe der technischen Kraftstoffe, die mit Jodmonochlorid salzartige Anlagerungsverbindungen bilden, sowie Pyrrol und dessen Derivate durch Ausschütteln mit Kalilauge und Schwefelsäure vor der Bleitetraäthylbestimmung aus dem Kraftstoff entfernt werden. Die in Tabelle 4 zusammengestellten Versuche zeigen, daß sechs von den neun zunächst nicht bestimmbaren Kraft-

stoffen für das Jodmonochloridverfahren zugänglich werden, wenn man zuvor wie oben angegeben, ausschüttelt.

Tabelle 4.

Kraftstoff	Volumen-% Bleitetraäthyl	
	nach Ulrich	nach d. Ausschütteln mit JCl
VT 401	0,097	0,096
Eich C 3 (II) d	0,121	0,118
Eich C 3 (II) e	0,113	0,115
Olex 888	nicht bestimmbar	0,157
	0,16	
Olex Eich	0,111	0,113
VT 320	0,134	0,136

Die drei übrigen Benzine Olex 912, Autogrundbenzin und CV 2b waren auch jetzt noch nicht bestimmbar, dagegen ließ sich das Benzin CV 2b nach dem Ausschütteln mit alkalischer Kaliumhypochloritlösung (4 n Kalilauge zur Hälfte mit Chlor gesättigt) nach dem Jodmonochloridverfahren gut bestimmen. Die Benzine Olex 912 und Autogrundbenzin waren selbst nach Ausschütteln mit flüssigem Schwefeldioxyd mit diesem Verfahren nicht bestimmbar. Da nach eingehenden Prüfungen bei den verschiedensten Kraftstoffen der Ersatz der Kalilauge durch alkalische Hypochloritlösung beim Ausschütteln keinen Einfluß auf die Bestimmung zeigt, ist es empfehlenswert, bei allen Ausschüttelungen statt der Kalilauge Kaliumhypochloritlösung zu verwenden.

Der Einfluß und die Entfernung des Wassers.

Wie Tabelle 5 zeigt, werden bei Anwesenheit von Wasser bei Kraftstoffen nach dem neuen Verfahren stets zu niedrige Bleitetraäthylwerte erhalten. Die Ursache dieses Fehlers kann nicht eindeutig angegeben werden. Das

Tabelle 5.

Kraftstoff	Volumen-% Bleitetraäthyl	
	wasserfeucht	getrocknet
ET 100	0,086	0,091
ET 110	0,086	0,094
ET 120	0,082	0,090
Rumän. Flugbenzin	0,108	0,114

Wasser hemmt hier wahrscheinlich den Eintritt des Halogens in das Bleitetraäthyl. Daneben mag ein Teil des entstandenen Diäthylbleidichlorids in Wasser gelöst und bei der Filtration zusammen mit dem Kraftstoff vom Niederschlag abgesaugt werden. Eine Trocknung des Kraftstoffes vor der Bestimmung ist daher unerläßlich.

Die Trocknung der Kraftstoffe mit wasserfreiem Natriumsulfat erfordert nach eingehenden Versuchen mindestens 15 Minuten. Sie schließt zudem einen absoluten Fehler von bis zu — 3% ein, der durch Adsorption von Bleitetraäthyl an der Oberfläche des Natriumsulfates verursacht wird. Da in der analytischen Praxis stets das verbleite Benzin getrocknet werden muß, war die Entwicklung eines neuen Trocknungsverfahrens, das diesen Fehler vermeidet und schneller arbeitet, unerläßlich. Dies gelang mit Hilfe von wasserfreiem Magnesiumperchlorat, das bekanntlich ein ausgezeichnetes Trocknungsmittel ist. Wie erstmals festgestellt wurde, löst sich das wasserfreie Salz im Gegensatz zu seinem 6-Hydrat ausgezeichnet in Äther. Eine gesättigte Lösung enthält etwa 500 g, d. h. etwa 2,25 Mol Magnesiumperchlorat im Liter, und ist von sirupartiger Konsistenz. Gibt man zu einer solchen Lösung einen wasserfeuchten Kraftstoff, so wird das Magnesiumperchlorat augenblicklich in feinster Verteilung ausgeschieden. Das in der Lösung feinst verteilte Salz bindet nun bei kreisendem Umschwenken des Versuchsgefäßes innerhalb weniger Sekunden das gesamte im Kraftstoff enthaltene Wasser und setzt sich dabei in seiner überwiegenden Menge fest an die Gefäßwand an. Bei der Filtration des Kraftstoffes bleibt es gemischt mit dem Diäthylbleidichlorid im Reaktionsgefäß zurück und löst sich endlich mit diesem gemeinsam in Methanol. Bei der Titration der Chlor-Ionen treten dadurch keine Fehler oder Störungen auf. Man verwendet zum Trocknen zweckmäßig eine Lösung von 50 g wasserfreiem Magnesiumperchlorat im Liter wasserfreien Äthers. Für 10 ml Kraftstoff nimmt man 2 ml dieser Perchloratlösung.

Der Einfluß und die Entfernung von Äthanol und Methanol.

In sehr kleinen Konzentrationen stören Äthanol und Methanol die Bestimmung des Bleitetraäthyls mit Jodmonochlorid nicht. Sind dem Kraftstoff dagegen Kraftsprit oder Methanol alsTreibstoffkomponente in größeren Konzentrationen bis zu 20 Vol-% zugemischt, so kommt es bei der Behandlung mit JCl zwar zur Bildung, nicht aber zur Abscheidung des Diäthylbleidichlorides, da das Alkohol-Benzin-Gemisch diese Verbindung in Lösung hält. In solchen Fällen muß für vollständige Entfernung des Alkohols aus dem Kraftstoff gesorgt werden, bevor zur Bleitetraäthylbestimmung geschritten werden kann. Da ein einfaches Auswaschen des Alkohols mit Wasser bei höheren Konzentrationen ein öfteres Ausschütteln nötig macht und auch der dabei entstehende Volumenfehler bei der anschließenden Bestimmung zu große Schwankungen des Ergebnisses hervorrufen würde, wurde versucht, durch Zugabe eines alkoholbindenden Stoffes zu dem bereits abgemessenen Kraftstoff die störenden Alkohole zu entfernen. Als besonders geeignet erwies sich dabei das Chloral. 10 ml des verbleiten Kraftstoffes VT 348 wurden nacheinander mit 0,5 oder 1,0 ml Äthanol oder Methanol, 2 ml Magnesiumperchloratlösung und 5 ml einer Lösung von

200 ml Chloral in 1 Liter Heptan versetzt. Es fällt augenblicklich gut krystallisiertes Chloralalkoholat aus. Dann wurde das Diäthylbleidichlorid durch Zugabe von Jodmonochloridlösung, Heptan und Tetrachloräthan ausgefällt. Das Gemisch von Diäthylbleidichlorid, Magnesiumperchlorat und Chloralalkoholat wird abfiltriert. Das überschüssige Chloral ist im Kraftstoff löslich und wird mit diesem zusammen vom Niederschlag abgesaugt. Dieser wird ausgewaschen und in Methanol gelöst. Dabei bringt man nicht nur das Diäthylbleidichlorid und das Magnesiumperchlorat, sondern auch das Chloralalkoholat in Lösung. Seine Gegenwart stört bei der mercurimetrischen Titration der Chlor-Ionen nicht.

Tabelle 6.

Dem Kraftstoff VT 348 sind zugemischt		Volumen-% Bleitetraäthyl	
Volumen-%	Alkohol	gegeben	gefunden
5	Äthanol	0,124	0,125
			0,126
10	Äthanol	0,124	0,127
			0,126
10	Methanol	1,124	0,123
			0,125

Die Versuche zeigen, daß die Bleitetraäthylbestimmung mit Jodmonochlorid auch in alkoholhaltigen Kraftstoffen durch Zugabe von Chloral möglich gemacht wird. Eine gleichzeitige Bindung des Wassers als Chloralhydrat ist nicht möglich, da dann statt des gut filtrierbaren krystallinen Niederschlages ein öliges Gemenge, das nicht filtrierbar ist, ausfällt.

Arbeitsvorschrift für das Jodmonochloridverfahren.

Folgende Arbeitsvorschrift für die Bleitetraäthylbestimmung nach dem Jodmonochloridverfahren hat sich an zahlreichen Kraftstoffen gut bewährt: Zunächst werden zur Prüfung auf störende Inhaltsstoffe und Alkohole folgende Teste ausgeführt:

A. Stickstoffbasen, Pyrrol, Mercaptane und Thioäther werden wie folgt erkannt:

1. Verhalten gegen Jodtrichlorid. 10 ml Kraftstoff werden im Reagensglas mit 5 ml gesättigter Jodtrichloridlösung in Tetrachlorkohlenstoff versetzt: Tritt dabei eine schmutzig graugrüne oder schwarzviolette Färbung oder Fällung nach etwa 2 Minuten auf oder bleibt eine Fällung ganz aus, so muß der Kraftstoff vor der eigentlichen Bestimmung ausgewaschen werden. Nimmt der Kraftstoff dagegen eine hellbraune oder violette Farbe an und fällt außerdem ein farbloser Niederschlag, so kann der Kraftstoff ohne weitere Vorbehandlung zur Bestimmung benutzt werden.

2. Verhalten gegen alkalische Hypochloritlösung. 10 ml Kraftstoff werden im Reagensglas mit 3 ml einer zur Hälfte mit Chlor gesättigten 4n Kalilauge geschüttelt. Färbt sich dabei die wäßrige Schicht intensiv an, so ist der Kraftstoff auszuschütteln, bleibt die wäßrige Schicht dagegen ungefärbt, so kann der Kraftstoff ohne vorheriges Ausschütteln untersucht werden.

Fällt also einer der beiden angegebenen Teste positiv aus, so ist stets vor der Analyse mit alkalischer Hypochloritlösung und Schwefelsäure auszuschütteln. Verlaufen beide Proben negativ, so kann ohne Ausschütteln sofort analysiert werden.

B. Probe auf Alkohole. Man schüttelt eine Probe des Kraftstoffes mit etwas Magnesiumperchloratlösung durch und läßt den Niederschlag absitzen. Dann werden einige Tropfen einer Lösung von Chloral in Heptan zugegeben. Fällt hierbei ein krystalliner weißer Niederschlag, so enthält der Kraftstoff Alkohol, welcher vor der Fällung des Diäthylbleidichlorids durch Zugabe einer Chlorallösung ausgefällt werden muß.

Verlaufen die Proben auf Störsubstanzen negativ, so ist wie folgt zu verfahren:

A. 10 ml Kraftstoff werden mit einer Pipette genau abgemessen und in die durch die Abb. 1 (S. 9) dargestellte weithalsige Glasbirne gebracht. Man schwenkt die Birne kreisend um und läßt 2 ml einer Lösung von 5 g Magnesiumperchlorat (p. A.) in 100 ml Äther in den Kraftstoff einlaufen. Nunmehr werden nacheinander 15 ml einer Lösung von 2 g Jodmonochlorid in 100 ml Tetrachloräthan, 15 ml Heptan und 5 ml Tetrachloräthan zugegeben. Der farblose Niederschlag flockt gut aus, wenn man die Glasbirne einigemal kreisend umschüttelt. Nun stellt man die in Abb. 1 dargestellte Apparatur zusammen und filtriert mit Hilfe einer Saugpumpe mit mäßiger Geschwindigkeit. Wenn die Flüssigkeit vollständig in die Vorlage abgesaugt ist, wird die Verbindung zur Pumpe gelöst und die Wandung der Birne sowie der Niederschlag mit 10 ml Heptan von noch anhängenden Jodmonochloridresten befreit. Durch den aufgesetzten Kugeltrichter gibt man das Heptan zu und schwenkt die Glasbirne kreisend um. Dann wird das Waschheptan ebenfalls abgesaugt. Schließlich wird noch 2–3mal mit je etwa 10 ml Äther in gleicher Weise nachgewaschen. In der Glasbirne verbleibt nunmehr das reine weiße Diäthylbleidichlorid mit Magnesiumperchlorat gemischt. Um diesen Rückstand zu lösen, wird die Apparatur nach Abb. 2 (S. 9) zusammengesetzt und durch das Filterstäbchen nunmehr in umgekehrter Richtung Methanol (20 ml) in die Glasbirne eingesaugt. Hat sich der Niederschlag gelöst, wird die Glasbirne abgenommen, wobei das Filterstäbchen mit Methanol abzuspritzen ist. Gelegentlich bleiben beim Lösen des Rückstandes einige feine farblose Flitterchen ungelöst zurück. Dies sind Halogensubstitutionsprodukte von Kraftstoffbestandteilen, die auf den Verlauf der Bestimmung keinerlei Einfluß ausüben und vernachlässigt werden. Die nun in der Glasbirne befindliche Lösung wird mit 2 Tropfen einer gesättigten methanolischen Lösung von Diphenylcarbazid versetzt und mit einer genau 0,02n Quecksilberperchloratlösung, die zugleich 0,5n an Überchlorsäure ist, bis zur bleibenden Rosafärbung titriert.

B. Fällt der Test auf störende Inhaltsstoffe dagegen positiv aus, so wird wie folgt verfahren: 50 ml Kraftstoff werden in einem Schütteltrichter von 250 ml Inhalt nacheinander mit 25 ml 4n, zur Hälfte mit Chlor gesättigter Kalilauge, 50 ml dest. Wasser, 25 ml 2n Schwefelsäure und wieder mit 50 ml dest. Wasser kräftig durchgeschüttelt. Die eine Waschflüssigkeit ist vor Zugabe der nächsten immer möglichst vollständig abzulassen. Nach dem völligen Ablassen des letzten Waschwassers werden 10 ml des jetzt gereinigten Kraftstoffes mit einer Pipette entnommen und weiter, wie unter A beschrieben, untersucht.

C. Fällt der Test auf Alkohole positiv aus, so sind den 10 ml abgemessenen Kraftstoffs nacheinander unter kreisendem Umschwenken der Glasbirne 2 ml der ätherischen Magnesiumperchloratlösung, 5 ml einer Lösung von 20 ml Chloral in 100 ml Heptan, 15 ml Jodmonochloridlösung, 10 ml Heptan und 5 ml Tetrachloräthan zuzugeben. Dann wird, wie unter A beschrieben, weiter verfahren.

Berechnung des Bleitetraäthylgehaltes. Ein Mol Quecksilberperchlorat zeigt 2 Mole Chlor und damit 1 Mol Diäthylbleidichlorid, also auch 1 Mol Bleitetraäthyl an. Da bei der Titration ein Titrierfehler, der unabhängig von dem Chlorgehalt der Lösung +0,1 ml der 0,02n Maßlösung beträgt, unvermeidlich ist, muß dieser Betrag vor der Analysenberechnung vom Verbrauchswert abgezogen werden. Sind bei der Titration a ml 0,02n Quecksilberperchloratlösung verbraucht worden, so enthält der untersuchte Kraftstoff

$$x = (a - 0{,}1) \cdot 0{,}0195 \text{ Vol-\% Bleitetraäthyl.}$$

Prüfung des Jodmonochloridverfahrens an Kraftstoffen aller Art.

Um einen möglichst umfassenden Überblick über die Leistungsfähigkeit des Jodmonochloridverfahrens zu gewinnen, wurden insgesamt 55 Kraftstoffe der verschiedensten Herkunft und Zusammensetzung mit Ethyl-Fluid verbleit und nach der soeben mitgeteilten Arbeitsvorschrift auf ihren Bleitetraäthylgehalt untersucht. Die so erhaltenen Werte wurden durch gravimetrische Bestimmung nach Ulrich kontrolliert. In 42 Kraftstoffen ließ sich das Bleitetraäthyl ohne jede Vorbehandlung direkt bestimmen. 11 Kraftstoffe enthielten störende Inhaltsstoffe, konnten aber durch Auswaschen so weit gereinigt werden, daß die Bestimmung nunmehr möglich wurde. Nur bei 2 Kraftstoffen, einem russischen Crackbenzin und einem rumänischen Flugbenzin mit den hohen Jodzahlen von 62,5 und 67,8, war der Bleigehalt nicht zu ermitteln. Selbst das gravimetrische Verfahren von Ulrich versagte wegen allzu starker Verharzung bei diesen Kraftstoffen.

Die Genauigkeit des Jodmonochloridverfahrens ist sehr groß. Die Abweichungen der damit ermittelten Bleitetraäthylwerte gegenüber dem tatsächlichen Gehalt betragen durchschnittlich $\pm$ 0,002 Vol-%. Der Zeitbedarf der gesamten Bestimmung beträgt ohne vorheriges Ausschütteln 15 Minuten, mit Ausschütteln bis zu 20 Minuten.

Zusammenfassung.

Nach einer kurzen Übersicht über die seitherigen Verfahren zur Bleitetraäthylbestimmung in Kraftstoffen wird ein neues exaktes Schnellbestimmungsverfahren beschrieben. Dieses entspricht weitgehend den Forderungen der Praxis und ist hinsichtlich Einfachheit und Genauigkeit bei geringstem Zeitbedarf durch kein anderes Verfahren zu erreichen. Durch eine neue einfache Reinigungs- und Trocknungsmethode werden alle, auch die am stärksten verharzenden und sprithaltigen Kraftstoffe für das Verfahren zugänglich gemacht. Eine kleine, einfache Apparatur ermöglicht das verlustfreie Fällen, Reinigen und anschließende Filtrieren sowie das Titrieren des entstandenen Diäthylbleidichlorides. Ein einfacher Test gibt über den einzuschlagenden Analysengang Aufschluß. An Hand ausgedehnter Versuchsreihen wird der Einfluß der Kraftstoffbestandteile und Beimischungen geprüft. Die neue Methode wird an einer großen Anzahl verschiedenartigster Kraftstoffe kritisch ausprobiert.

Literatur.

[1] Ulrich, W.: Vgl. diese Z. **118**, 215 (1939/40). – [2] Lewis, G. L., P. F. Oesper u. C. T. Smyth: J. Amer. Chem. Soc. **62**, 3243 (1940). – [3] Dubský, I. V. u. J. Trtílek: Diese Z. **93**, 345 (1933). – [4] Pictet, A. u. G. Krafft: Bull. Soc. chim. France **3**, 773 (1892).

Dipl.-Chem. Dr. Ernst Kröller, (16) Idstein i. Taunus, Bahnhofstr. 35.

Aus der Staatl. Chem. Untersuchungsanstalt Frankfurt a. M.

Ausmittlung und quantitative Bestimmung von Bleitetraäthyl in Organteilen und Lebensmitteln.

Von

Ernst Kröller.

(Eingegangen am 1. Januar 1948.)

Mit steigender Verwendung des Antiklopfmittels „Ethyl-Fluid," das als wirksamen Bestandteil das äußerst giftige Bleitetraäthyl enthält, wird die Möglichkeit einer beruflichen und auch absichtlichen Bleitetraäthylvergiftung immer aktueller. Auf Grund seiner chemischen Eigenschaften, die zwischen denen der typisch organischen und denen der anorganischen Verbindungen liegen, nimmt das Bleitetraäthyl eine gewisse Sonderstellung in der Reihe der Gifte ein. Dies macht sich auch bei seiner Ausmittlung aus den Untersuchungsmaterialien, besonders aber bei seiner exakten quantitativen Bestimmung bemerkbar. Nach den seither üblichen Verfahren wird das Untersuchungsmaterial nach Fresenius-Babo oder einem anderen Aufschlußverfahren mineralisiert und dann das dabei aus dem Bleitetraäthyl entstandene Bleisalz nach einer der bekannten Methoden der analytischen Chemie bestimmt. Diese Methoden sind in den speziell hier in Frage kommenden Fällen, wo es sich stets nur um sehr geringe Bleimengen handelt, meist für quantitative Bestimmungen zu ungenau und zu umständlich. Außerdem ist bei der Anwendung dieser Verfahren eine Entscheidung, ob es sich um Bleitetraäthyl oder nur um einfache Bleisalze handelt, stets sehr schwierig. Um diese Lücke zu füllen, wurde ein besonderes Verfahren zur Ausmittlung und Bestimmung des Bleitetraäthyls ausgearbeitet, das es gestattet, schnell und einfach mit größter Genauigkeit das Bleitetraäthyl quantitativ in Organteilen usw. zu bestimmen, selbst dann noch, wenn außerdem Blei(II)-salze oder Blei(IV)-salze vorliegen. Im folgenden sei die Ausführung einer solchen Bestimmung mitgeteilt.

Eine abgewogene Menge des zu untersuchenden Organes bzw. der zu untersuchenden Substanz wird möglichst fein zerkleinert und mit so viel

wasserfreiem Natriumsulfat verrührt, daß eine krümelige Masse entsteht. Diese wird nun in einem Soxhlet-Extraktionsapparat mit etwa 100 ml Pentan oder möglichst niedrig siedendem Petroläther etwa eine Stunde lang extrahiert. Anschließend wird die dabei erhaltene Petrolätherlösung bei möglichst niedriger Temperatur (höchstens 50°C) auf etwa 10–15 ml eingedampft, in einen kleinen Schütteltrichter übergeführt und mit etwa 10 ml 4 n Kalilauge, dann mit 20 ml Wasser, mit 10 ml 2 n Schwefelsäure und wieder mit 20 ml Wasser gut durchgeschüttelt, wobei die wäßrige Schicht immer möglichst vollständig abzutrennen ist. Die nunmehr störsubstanzfreie Petrolätherlösung wird quantitativ in ein kleines Becherglas übergeführt und unter kreisendem Umschwenken desselben mit 2 ml einer Lösung von 5 g wasserfreiem Magnesiumperchlorat (chlorfrei) in 100 ml wasserfreiem Äther versetzt. Dabei fällt ein äußerst fein verteilter weißer Niederschlag von Magnesiumperchlorat-6-Hydrat aus. Nach ½ bis 1 Minute gibt man 10 ml einer Lösung von 2 g Jodmonochlorid zu 100 ml Tetrachloräthan und filtriert nach kurzem, kreisendem Umschütteln die braunviolette Flüssigkeit durch ein Mikroglasfiltertiegelchen der Porengröße G 4 von Schott & Gen., Jena, quantitativ, wobei des öfteren mit kleinen Mengen Petroläther der Niederschlag quantitativ in das Tiegelchen gebracht wird. Der so erhaltene weiße Filterrückstand enthält das gesamte Bleitetraäthyl in Form des Diäthylbleidichlorids. Er wird in 10 ml reinem Methylalkohol gelöst und mit kleinen Anteilen von Methylalkohol quantitativ in ein kleines Titrierkölbchen übergeführt. Die so erhaltene Lösung wird mit 2 Tropfen einer gesättigten methanolischen Lösung von Diphenylcarbazid versetzt und mit einer genau 0,01 n Quecksilber(II)-perchloratlösung, die zugleich 0,5 n an Überchlorsäure ist, bis zur bleibenden Rosafärbung titriert.

Berechnung des Ergebnisses.

Ein Mol Quecksilber(II)-perchlorat zeigt ein Mol Diäthylbleidichlorid und damit auch ein Mol Bleitetraäthyl an. Bei der Titration ist ein Titrierfehler unvermeidlich, der unabhängig vom Bleitetraäthylgehalt der titrierten Lösung + 0,1 ml der Maßlösung beträgt. Sind bei der Titration a ml Quecksilber(II)-perchloratlösung verbraucht worden, so enthält die Menge des untersuchten Organs oder der Substanz

$$x = (a - 0{,}1) \cdot 1{,}617 \text{ mg Bleitetraäthyl.}$$

Anmerkung: In alkoholischen Getränken ist die Bleitetraäthylbestimmung nach diesem Verfahren nicht möglich, da das zur Bestimmung gelangende Diäthylbleidichlorid in dem Gemisch Petroläther-Alkohol leicht löslich und daher nicht durch Filtration abzutrennen ist.

Dipl.-Chem. Dr. Ernst Kröller, (16) Idstein i. Taunus, Bahnhofstr. 35.

Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut f. physik. Chemie u. Elektrochemie, Berlin-Dahlem.

Bestimmung von Aziden durch Fällungstitration mit Adsorptionsindikatoren.

Von

Robert Haul und Gerda Uhlen.

Mit 1 Textabbildung.

(Eingegangen am 8. Januar 1945.)

Bekanntlich können Halogen-Ionen sehr rasch und genau durch Fällungstitration mit Silbernitrat unter Verwendung geeigneter Adsorptionsindikatoren analytisch bestimmt werden.[1]* Die Methode ist dadurch gekennzeichnet, daß beispielsweise bei Zugabe von Silbernitrat zur Halogenid-Lösung im Äquivalenzpunkt an Stelle der vorher adsorbierten Halogen-Ionen eine Adsorption der Farbstoff-Ionen an der Oberfläche der Silberhalogenid-Krystalle erfolgt. Hierbei treten charakteristische Änderungen in der Farbe und Fluorescenz der Farbstoffe auf. In neuerer Zeit ist diese ausgezeichnete analytische Methode durch Beobachtung der Fluorescenz im ultravioletten Licht erweitert worden, wodurch eine Reihe neuer Fällungstitrationen und die Analyse farbiger Lösungen ermöglicht wurden. H. Gotô und besonders E. A. Kocsis, Gy. Zádor und J. F. Kallós [2] haben sich kürzlich mit der analytischen Bestimmung der Halogenide durch Luminescenztitration im ultravioletten Licht beschäftigt.

Da sich das Azid-Ion in vieler Hinsicht, so auch bezüglich der Schwerlöslichkeit des Silbersalzes[1] wie ein Halogen-Ion verhält, wurde im Verlaufe von Untersuchungen über Azide die Möglichkeit geprüft, diese durch Fällungstitration mit Adsorptionsindikatoren zu bestimmen.

I. Fällungstitration im sichtbaren Licht.

Es wurden sowohl Natriumazid-Lösungen mit Silbernitrat-Lösungen als auch umgekehrt Silber-Ionen mit Azid-Ionen titriert, wobei neben sauren Farbstoffen wie u. a. Fluorescein-Natrium auch basische Farbstoffe[2] wie Rhodamin 6 G verwendet wurden. Es gelang jedoch zunächst in keinem Falle, bei der Tageslichttitration befriedigende Ergebnisse zu erhalten. Bei der Titration von Natriumazid mit Silbernitrat erfolgt beispielsweise von

* Die Literaturübersicht findet sich am Schluß der Abhandlung auf S. 26.

[1] Löslichkeit der Silbersalze in Wasser (g wasserfreie Substanz in 100 g Lösung) [3]: AgBr (18° C): $8{,}4 \cdot 10^{-6}$; AgCl (18° C): $1{,}42 \cdot 10^{-4}$; AgN_3 (25° C): $7{,}7 \cdot 10^{-4}$.

[2] Folgende weitere Farbstoffe erweisen sich bei der Tageslichttitration als ungeeignet: Eosin bläulich, Erythrosin, Tropäolin 00, Alizarinsulfosaures Natrium, Bromphenolblau, Primulin, Trypaflavin, Phloxin BBn, β-Methylumbelliferon.

Anfang an eine Adsorption des Fluoresceins unter Rosafärbung des Niederschlages, so daß ein Farbumschlag im Äquivalenzpunkt nicht mehr deutlich erkennbar ist.

Die Verhältnisse liegen hier also ähnlich wie beim Cyanid-Ion [4]. Während Chlor- und Rhodanid-Ion stärker am Silberchlorid bzw. Rhodanid adsorbiert werden als das Fluorescein-Anion, werden Cyanid- und Azid-Ionen schwächer von den entsprechenden Silbersalzen adsorbiert als das Farbstoff-Ion. Die Adsorption an den positiv geladenen Silber-Ionen der Krystalloberfläche nimmt demnach in folgender Reihenfolge ab:

$$J', SCN', Br', Cl' > \text{Fluorescein-Anion} \geqq N_3', CN'.$$

Tabelle 1. *Polarisierbarkeiten der Halogen- und Pseudo-Halogen-Ionen*[1].

Ionenart	J′	SCN′	Br′	N_3'	Cl′	F′
$\alpha \cdot 10^{24}$ ml	7,55	6,71	4,97	4,83	3,53	0,98

Wenn man bedenkt, daß die gegenseitige Adsorption von Ionen maßgeblich durch deren Polarisierbarkeit bestimmt wird, so ist dieses Verhalten des Azid-Ions nicht ohne weiteres verständlich. Wie man aus Tabelle 1 entnehmen kann, ist die Polarisierbarkeit des Azid-Ions verhältnismäßig groß; sie entspricht nahezu der des Brom-Ions. Hiernach sollte man auch eine vergleichbar große Adsorbierbarkeit an den positiven Silber-Ionen erwarten. Der abweichende experimentelle Befund kann wohl nur durch die besondere Struktur des Azid-Ions erklärt werden, das nach Ramanspektren eine lineare Anordnung der drei Stickstoffatome aufweist [5]. Daher wird man für die Adsorption an den Silber-Ionen nicht die Wechselwirkung mit dem Azid-Ion als Ganzem, sondern in erster Linie mit dem zur Krystalloberfläche nächstgelegenen Stickstoffatom des Azid-Ions zu betrachten haben. Hierfür ist dann aber nicht die gesamte Polarisierbarkeit des Azid-Ions maßgebend, vielmehr im wesentlichen nur der Anteil, der dem betreffenden Stickstoffatom zukommt. Damit wird auch das ähnliche Verhalten des Azid- und des Cyanid-Ions verständlich. Die stärkere Adsorbierbarkeit des ebenfalls linear gebauten Rhodanid-Ions erklärt sich aus dem Vorhandensein des im Vergleich zum Stickstoff stärker polarisierbaren Schwefelatoms, das die negative Ladung des Anions trägt [5a]. Die lineare Gestalt des Azid-Ions ist wohl auch die Ursache, daß trotz der an sich hohen Polarisierbarkeit eine Reduktion an der tropfenden Quecksilber-Kathode nicht gelingt [6]; sie bewirkt auch die vom Silberchlorid und -bromid abweichende Krystallstruktur des Silberazids.

Eine wesentliche Verbesserung der Titration gelingt durch Zusatz von Dextrin. Die Titrationen wurden mit 0,1 n Lösungen durchgeführt, die durch Einwägen von Silbernitrat (p. a. Kahlbaum) und zweimal umkrystallisiertem und bei 105° getrocknetem Natriumazid (Kahlbaum) hergestellt wurden. Die Gehaltsbestimmungen wurden gravimetrisch als Silberchlorid bzw. Silberazid vorgenommen. Zur Titration wurde eine Mikrobürette mit einer Ablesegenauigkeit von 0,01 ml verwendet. Unter den in Tabelle 2 angegebenen Versuchsbedingungen ist der Farbumschlag im

[1] Die Molrefraktion des Azid-Ions wurde von A. Petrikaln u. B. Ogrins [7] gemessen. Die Polarisierbarkeiten der Halogen-Ionen wurden kürzlich nach einer abgeänderten Formel von C. J. F. Böttcher [8] neu berechnet. Für den Vergleich wurden jedoch die in gleicher Weise wie beim Azid berechneten älteren Werte von Fajans und Joos [9] verwendet.

Äquivalenzpunkt, wenn auch nicht mit der gleichen Deutlichkeit wie bei Chlorid-Titrationen, so doch scharf erkennbar. Mit einiger Übung lassen sich Azid-Ionen in der angegebenen Weise jedoch einwandfrei bestimmen.

Tabelle 2.

Titration von Azid-Ionen mit Silbernitrat im sichtbaren Licht unter Verwendung von Fluorescein-Natrium als Adsorptionsindikator.

Farbstoff	Farbumschlag	Farbstoffmenge: ml 0,2%ige Lösung	Farbstoffmenge: Mole Farbst. / Mole AgN_3 $\cdot 10^3$	ml vorgelegte 0,1 n NaN_3-Lösung	Verbrauch an 0,1n $AgNO_3$-Lösung in ml (Einzeltitrationen)	Mittelwert	Mittlerer Fehler der Einzelmessung: ml	Mittlerer Fehler der Einzelmessung: %
Fluorescein-Natrium	hellgrüne Fluorescenz im Äquivalenzpunkt	0,035	0,372	je 5,00	5,01, 5,02 5,00, 5,02 5,01	5,01	0,01	0,2
	Rosafärbung des Niederschlages	0,070	0,372	je 10,00	9,99, 10,01 10,00, 10,01 10,01	10,01	0,01	0,1

Eine Bestimmung des Azid-Gehaltes von entsprechend verdünnten wäßrigen Bleiazid-Lösungen ist auch bei Zusatz von Dextrin infolge der störenden koagulierenden Wirkung der höher geladenen Ionen nicht möglich.

II. Fällungstitration im ultravioletten Licht.

Wegen der im Vergleich zur Chlorid-Titration auftretenden Abweichungen bei der Azid-Bestimmung im sichtbaren Licht wurde versucht, die Titration im ultravioletten Licht auszuführen. Hierbei wurde die im Verlauf der Fällungstitration auftretende Änderung der Fluorescenz im auffallenden, filtrierten Licht einer UV-Lampe beobachtet[1]. Als Indikatoren dienten 0,2%ige wäßrige Lösungen folgender Farbstoffe: Fluorescein-Natrium, Eosin bläulich, Erythrosin, Primulin, Trypaflavin, Rhodamin B und Rhodamin 6 G, während sich Phloxin, β-Methylumbelliferon, Umbelliferonessigsaures Natrium, β-Naphthol und β-Naphtholsulfosäure viel schlechter oder gar nicht eigneten. Da das Auftreten der Fluorescenz leichter erkennbar ist als ihr Verlöschen, wurde bei sauren Farbstoffen Silbernitratlösung, bei basischen Natriumazidlösung vorgelegt und mit Natriumazid- bzw. Silbernitratlösung titriert.

a) Titration von Silber-Ionen mit Natriumazid-Lösung als Maßflüssigkeit.

Es wurden saure Farbstoffe als Adsorptionsindikatoren verwendet, wobei auf Zugabe der ersten Tropfen Natriumazid-Lösung in allen Fällen

[1] Es wurde sowohl eine UV-Lampe nach HAITINGER-REICHERT als auch eine Analysen-Quarzlampe „Hanau" verwendet. Das Auftreten oder Verschwinden der Fluorescenz ist besonders deutlich erkennbar bei Verwendung einer für ultraviolettes Licht undurchlässigen Brille.

ein Verlöschen der Fluorescenzfarbe erfolgt, die im Äquivalenzpunkt plötzlich wiederkehrt. Die Bedingungen und Ergebnisse der Titrationen sind aus Tabelle 3 ersichtlich.

Tabelle 3. *Titration von Silber-Ionen mit Natriumazid im ultravioletten Licht.*

Farbstoff	Fluorescenzfarbe	Farbstoffmenge: ml 0,2%ige Lösung	Farbstoffmenge: Mole Farbst. / Mole AgN_3 $\cdot 10^3$	ml vorgelegte 0,1n $AgNO_3$-Lösung	Verbrauch von 0,1 n NaN_3-Lösung in ml (Einzeltitration)	Mittelwert	Mittlerer Fehler der Einzelmessungen: ml	%
Fluorescein-Natrium	lebhaft grün	0,29	1,56	10,00	9,98, 10,00 9,98, 10,01 9,98	9,99	0,01	0,1
Eosin bläulich	grün	1,00	3,22	10,00	10,01, 9,99 10,00, 9,98 9,97	9,99	0,02	0,2
Erythrosin	hellgrün	1,00	3,22	10,00	10,00, 9,98 9,98, 10,01 10,01	10,00	0,02	0,2
Primulin	leuchtend hellblau	1,05	3,45	10,00	10,01, 9,98 9,98, 10,00 10,01	10,00	0,02	0,2

b) Titration von Azid-Ionen mit Silbernitrat-Lösung als Maßflüssigkeit.

In diesem für eine praktische Anwendung wichtigen Falle wurden basische Farbstoffe verwendet, wobei gleichfalls zunächst die Fluorescenzfarbe verlischt und im Äquivalenzpunkt wieder auftritt. Aus der Tabelle 4 kann man entnehmen, daß unter den dort angebenen Bedingungen die fällungstitrimetrische Bestimmung von Azid-Ionen mit einer Genauigkeit von $\pm$ 0,2% möglich ist.

Tabelle 4. *Titration von Azid-Ionen mit Silbernitrat im ultravioletten Licht.*

Farbstoff	Fluorescenzfarbe	Farbstoffmenge: ml 0,2%ige Lösung	Farbstoffmenge: Mole Farbst. / Mole AgN_3 $\cdot 10^3$	ml vorgelegte 0,1 n NaN_3-Lösung	Verbrauch an 0,1 n $AgNO_3$-Lösung in ml (Einzeltitration)	Mittelwert	Mittlerer Fehler der Einzelmessungen: ml	%
Trypaflavin	leuchtend grün	0,54	1,04	10,00	10,00, 9,95 10,00, 9,98 10,01	10,01	0,02	0,2
Rhodamin B	orangerot	1,73	7,24	10,00	10,03, 10,00 10,00, 9,99 10,00	10,01	0,02	0,2
Rhodamin 6 G	leuchtend gelb	1,10	4,22	10,00	9,99 9,98 10,00, 10,01 9,98	9,99	0,02	0,2

c) Einfluß der Farbstoffmengen.

Bekanntlich wird der Umschlagspunkt bei Fällungstitrationen mit Adsorptionsindikatoren wesentlich durch die angewendete Farbstoffmenge beeinflußt. Die Verhältnisse wurden quantitativ am Beispiel der Azid-Titration mit Silbernitrat bei Verwendung von Rhodamin 6 G als Indikator untersucht. Verschieden konzentrierte Natriumazid-Lösungen wurden mit Silbernitratlösungen von äquivalentem Gehalt titriert; dabei wurde jeweils die Farbstoffmenge angewendet, die zur Erzielung richtiger Analysenergebnisse notwendig war. Das Ergebnis ist für den Konzentrationsbereich von 0,01 n bis 0,2 n, in dem die Titrationen gut ausführbar sind, in der Abbildung 1 veranschaulicht.

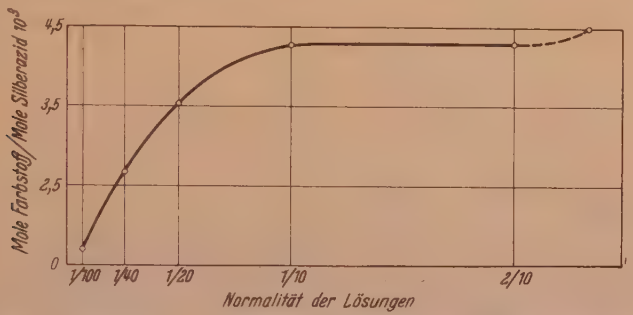


Abb. 1. Abhängigkeit der erforderlichen Farbstoffmenge von der Konzentration der Azid-Lösungen.

Bei der Fällung konzentrierter Lösungen kommt es infolge großer Keimbildungshäufigkeit zur Ausbildung sehr kleiner Kryställchen mit einer dementsprechend großen Gesamtoberfläche, so daß, bezogen auf 1 Mol Silberazid, eine große Farbstoffmenge erforderlich ist. Umgekehrt ist bei verdünnten Lösungen die Keimbildungshäufigkeit geringer, so daß größere Krystalle entstehen und dementsprechend der Farbstoffbedarf relativ geringer ist.

d) Quantitative Bestimmung von Bleiazid.

Während bei den Titrationen im Tageslicht mehrwertige Kationen die Titration stören, ließ sich beispielsweise Bleiazid im ultravioletten Licht gut titrimetrisch bestimmen. Die Versuchsbedingungen und das Ergebnis der Titrationen sind in Tabelle 5 angegeben. Da Bleiazid verhältnismäßig schwer löslich ist und außerdem leicht in basische Produkte übergeht, wurden die Versuche in einer essigsauren Natriumacetat-Pufferlösung vom p_H-Wert 5,9 durchgeführt, in der sich bei Zimmertemperatur 0,356 g Bleiazid/100 ml lösen.

Die Bestimmung von technischem Bleiazid erwies sich als nicht durchführbar, da hier kein scharfer Umschlagspunkt auftritt. Das Versagen der Methode dürfte in diesem Fall auf einen Gehalt des technischen Bleiazids an Schutzkolloiden zurückzuführen

sein. Es zeigte sich, daß z. B. ein Zusatz von Dextrin zur reinen Bleiazidlösung, der größer ist als die beigefügte Farbstoffmenge, ebenfalls den Äquivalenzpunkt der Titrationen im ultravioletten Licht nicht mehr deutlich erkennen läßt.

Tabelle 5.

Quantitative Bestimmung von Bleiazid im ultravioletten Licht. Indikator: Rhodamin 6 G in der aus Abb. 1 ersichtlichen Menge.

Einwaage g Bleiazid/100 ml Lösung	ml vorgelegte Bleiazidlösung	Verbrauch an ml 0,1 n $AgNO_3$-Lösung*	Ergebnis in g Bleiazid/100 ml Lösung
0,2001	20,00	5,50 ± 0,02	0,2002 ± 0,0007
0,2500	20,00	6,87 ± 0,01	0,2501 ± 0,0004
0,3000	20,00	8,24 ± 0,01	0,2999 ± 0,0004
0,3501	20,00	9,60 ± 0,02	0,3497 ± 0,0007

* Mittelwert aus 4 Titrationen.

Zusammenfassung.

Azid-Ionen können in entsprechender Weise wie Halogen-Ionen durch Fällungstitration mit Silbernitrat unter Verwendung von Adsorptions-Indikatoren einwandfrei und leicht analytisch bestimmt werden.

Die Titrationen sind sowohl im Tageslicht als auch durch Beobachtung der Fluorescenzänderung im ultravioletten Licht möglich.

Die Ursachen für gewisse Abweichungen bei der Titration von Azid-Ionen gegenüber dem Verhalten der Halogenide werden theoretisch erörtert.

Dem Direktor des Kaiser-Wilhelm-Instituts, Herrn Professor Dr. P. A. Thiessen, danken wir aufrichtig für das fördernde Interesse, der *Deutschen Forschungs-Gemeinschaft* für die Bereitstellung von Mitteln.

Literaturübersicht.

[1] K. Fajans und H. Wolff, Z. anorg. Chem. **137**, 221 (1924); vgl. diese Z. **70**, 370 (1927). – [2] H. Gotô, Sci. Rep. Tôhoku Imp. Univ. Ser. I **28**, 513 (1940); durch Chem. Zbl. **111**, II, 2926 (1940). – E. A. Kocsis, Gy. Zádor und J. F. Kallós, diese Z. **126**, 138 (1943). – [3] Alice C. Taylor und L. F. Nims, J. Amer. Chem. Soc. **60**, 262 (1938). – [4] K. Fajans und H. Wolff, a. a. O. S. 230. – [5 a] W. Engler und K. W. F. Kohlrausch, Z. phys. Chem. **34**, 214 (1936). – [5b] A. Petrikaln und J. Hochberg, Z. phys. Chem. B. **3**, 217 (1929). – [5c] A. Langseth, J. R. Nielsen und J. U. Sörensen Z. phys. Chem. B. **27**, 100 (1934). – [6] R. Haul und E. Scholz, Naturwissensch. **32**, 294 (1944); Z. Elektrochem. 1948 (im Druck). – [7] A. Petrikaln und B. Ogrins, Radiologica **3**, 201 (1938). – [8] C. J. F. Böttcher, Rec. trav. chim. Pays-Bas **62**, 503 (1943). [9] Literatur bei W. Geffcken, Z. phys. Chem. **5**, 116 (1929).

Dozent Dr. Robert Haul, (24a) Hamburg 36, Jungiusstr. 7,
Chemisches Staatsinstitut.

Aus dem Institut für anorganische Chemie der Universität Jena.

Über die maßanalytische Bestimmung freier Säure in Gegenwart von Eisensalzen*.

Von

Harald Schäfer.

Experimentell bearbeitet mit Hildegard Krieg.

(Eingegangen am 29. April 1944.)

Im Rahmen einer Untersuchung über die Aufarbeitung von Ablaugen der Eisenbeizung ergab sich die Aufgabe, freie Salzsäure neben Eisensalzen zu bestimmen. Da uns die hierfür bekannten Verfahren nicht befriedigten, führten wir die vorliegende Untersuchung aus.

Eisen(III)-salze reagieren bekanntlich infolge Hydrolyse in wäßriger Lösung sauer und lassen daher eine störungsfreie Titration gleichzeitig vorhandener Mineralsäure nicht zu. Aus diesem Grunde ist die analytische Aufgabe, Mineralsäure neben Eisensalzen zu bestimmen, schon mehrfach Gegenstand von Untersuchungen gewesen.

Von den verschiedenen vorgeschlagenen Verfahren kamen für die im hiesigen Laboratorium durchzuführenden Untersuchungen aus verschiedenen Gründen nur die Reduktionsverfahren in Frage, bei denen die stark hydrolysensauren Fe(III)-salze durch Reduktion zu Fe(II) entfernt werden. Capps und Boies[1] schütteln zu diesem Zwecke die saure Eisen(III)-salzlösung in einer Wasserstoffatmosphäre mit Cadmiumamalgam. Sauerstoff muß abwesend sein, da er das Cadmium oxydiert, so daß es sich unter Verbrauch von Säure löst.

Wir verwendeten zur Reduktion an Stelle des Cadmiumamalgams den handlicheren Silberreduktor, der auch bei Gegenwart von Luftsauerstoff ohne Einfluß auf die freie Säure ist. Wir arbeiteten ferner so, daß auch bei der Titration der freien Säure neben Eisen(II)-salzen eine Schutzgasatmosphäre nicht erforderlich war. Zwei verschiedene Arbeitsweisen wurden erprobt, worüber im folgenden berichtet werden soll.

A. Die Reduktion von Eisen(III)- zu Eisen(II)-salzen ohne Beeinflussung der freien Säure.

Besonders einfach läßt sich die Reduktion der Eisen(III)-salze durchführen, wenn man die fragliche Lösung durch eine Schicht von feinkörnigem

* Maßanalytische Untersuchungen, Beitrag V. Beitrag IV siehe Z. anorg. Chem. **247**, 96 (1941).

[1] Capps, J. H. u. O. W. Boies: J. physic. Chem. **19**, 65 (1915); Chem. Zbl. **86** II, 48 (1915); vgl. diese Z. **58**, 215 (1919).

Silber fließen läßt, ein Verfahren, das ja zur Reduktion des Eisens in sauren Lösungen vor einer anschließenden oxydimetrischen Titration im Gebrauch ist[1].

$$FeCl_3 + Ag = FeCl_2 + AgCl.$$

Wichtig ist nun, daß dabei – wie an sich zu erwarten war – der Gehalt an freier Säure nicht vermindert wird und daß sich selbst neutrale Eisen(III)-chloridlösungen glatt reduzieren lassen.

Der Silberreduktor wurde in der üblichen Weise hergestellt: Silber wurde durch metallisches Kupfer aus einer Silbernitratlösung abgeschieden, mehrfach mit verdünnter Schwefelsäure und schließlich mit Wasser gewaschen. In das Reduktor-Rohr wurde ein Quarzwollepfropfen geschoben (Glaswolle gibt Alkali ab!) und dann das Silber eingefüllt. Die verwendete Silberschicht war etwa 100 mm lang und hatte einen Durchmesser von 15 mm. Durchwandert eine $Fe^{\cdots}$ und Cl' enthaltende Lösung eine solche Silberschicht, so wird das Eisen(III) reduziert und das Silber überzieht sich mit einer dunklen Schicht von Silberchlorid. Um die Substanz vollständig durch den Reduktor zu spülen, sind 25–30 ml Wasser erforderlich, die in Anteilen von je 3 bis 5 ml aufgegeben werden. Es ist zu beachten, daß die Lösung hinreichende Mengen Chlorid enthält. Andernfalls fügt man etwas Natriumchlorid zu. Enthalten die durch den Reduktor gegebenen Lösungen *größere Mengen* von Chloriden, so kann ein wenig Silberchlorid – offenbar unter Chlorosalzbildung – in Lösung gehen. Beim anschließenden Verdünnen der Lösung mit Wasser tritt in diesen Fällen eine geringe Silberchloridtrübung auf, die jedoch für die nachfolgende Titration ohne Bedeutung ist[2].

Zur Regenerierung schüttelt man das gebrauchte Silber zweckmäßig mit Zinkstangen und etwas verdünnter Schwefelsäure[3].

Die folgende Übersicht bringt einige Orientierungsversuche zur Benutzung des Silberreduktors:

---

[1] WALDEN, G. H., L. P. HAMMETT u. S. M. EDMONDS: J. Amer. Chem. Soc. **56**, 350 (1934); vgl. diese Z. **107**, 287 (1936); vgl. auch MERCK, E.: Der Tri-o-Phenanthrolin-Ferro-Komplex und Cerisulfat in der maßanalytischen Praxis, 3. Aufl., S. 18 f. (1938).

[2] Über die Löslichkeit von Silberchlorid in Chloridlösungen vgl. z. B. ABEGGS Handbuch der anorganischen Chemie, 2. Band, Erste Abt., 1. Gruppe, S. 679 (1908).

[3] In den weitaus meisten Fällen verhielt sich dieses regenerierte Silber sofort einwandfrei. Manchmal wurde jedoch festgestellt, daß Silber mit Silberchloridbedeckung nach der Reduktion mit Zink in schwefelsäurehaltiger Lösung und anschließendem Waschen mit Wasser basische Eigenschaften hatte, jedenfalls einen Teil der durchgeschickten Säure band. Vermutlich waren basische Zinkverbindungen abgeschieden worden. Durch Behandlung mit 6n Salzsäure in der Wärme ließ sich diese Störung leicht beseitigen. Man wird zweckmäßig den neu hergestellten oder regenerierten Silberreduktor vor dem Gebrauch auf Reinheit prüfen, indem man reines Wasser und dann eben angesäuertes Wasser hindurchschickt und die Reaktion der Filtrate prüft. Empfehlenswert ist auch ein Kontrollversuch mit einer bekannten Säuremenge. Später haben wir das regenerierte Silber regelmäßig mit 6n Salzsäure auf dem Wasserbad nachbehandelt. Bei der anschließenden Prüfung verhielt es sich dann stets einwandfrei.

Versuchsreihe 1.

Versuche zur Benutzung des Silberreduktors.

a) Salzsäure fließt ohne merkliche Veränderung durch den Reduktor.

0,1 n Salzsäure wurde durch den Silberreduktor gegeben. Dann wurde mit Wasser nachgewaschen und in der Siedehitze gegen Methylrot titriert:

Gegeben:	5,87	9,97	11,40	11,74	17,61	23,48	24,92	29,35	31,23	ml 0,1 n HCl,
Verbraucht:	5,84	9,97	11,40	11,76	17,61	23,49	24,90	29,32	31,25	ml 0,1 n NaOH.

b) Reduktion von neutraler Eisen(III)-chloridlösung mit dem Silberreduktor.

1.) 25,00 ml einer säurefreien, wäßrigen Auflösung von Eisen(III)-chlorid wurden reduziert; das Eisen wurde bei Gegenwart von Phosphorsäure mit Dichromat gegen N-Methyldiphenylamin-p-sulfosäure[1] als Indikator titriert.

Eisen(III)-chloridlösung A: Wäßrige Lösung von $FeCl_3 \cdot 6\,H_2O$ (p. a. Merck).

Eisen(III)-chloridlösung B: Wäßrige Lösung von im Stickstoffstrom sublimiertem Eisen(III)-chlorid.

α) Reduktion *ohne Ansäuern im Silberreduktor:* Erst *nach* der Reduktion wurde angesäuert:

A: 14,96 ml 0,1 n $K_2Cr_2O_7$-Lösung; B: 34,52 ml 0,1 n $K_2Cr_2O_7$-Lösung.

β) Zum Vergleich ausgeführte *Reduktion nach dem Ansäuern* mit Salzsäure im *Cadmiumreduktor:*

A: 14,97 ml 0,1 n $K_2Cr_2O_7$-Lösung; B: 34,54 ml 0,1 n $K_2Cr_2O_7$-Lösung.

Im Silberreduktor gelingt also auch die Reduktion *neutraler* Eisen(III)-salzlösungen glatt, was sich übrigens auch durch Prüfung mit Rhodanid bestätigen ließ.

2.) 5 Millimol Eisen(III)-chlorid wurden mit Wasser durch den Silberreduktor gespült. Das Volumen betrug danach 50 ml. Nach Zugabe von 10 g Ammoniumsulfat und 0,5 ml 0,01%iger Methylrotlösung wurde mit 0,1031 n Natronlauge aus der Mikrobürette auf den Farbton der Vergleichslösung (siehe S. 31) titriert. Es erforderte:

$FeCl_3 \cdot 6\,H_2O$ (p. a. Merck): 0,19 ml 0,1031 n Natronlauge.
$FeCl_3$ (unter N_2 sublimiert): 0,18 ml 0,1031 n Natronlauge.

Die Indikatorkorrektur für eine Lösung gleicher Zusammensetzung, ermittelt mit Hilfe einer Auflösung der analysenreinen Reagenzien $(NH_4)_2SO_4$, $FeSO_4 \cdot 7\,H_2O$ und NH_4Cl beträgt 0,18 ml 0,1031 n Natronlauge.

Die bei den mit Silber reduzierten Eisen(III)-chloridlösungen bis zur Standardfarbe verbrauchte Laugenmenge entspricht somit der Indikatorkorrektur (vgl. später). Die Präparate enthalten keine freie Säure.

Man erkennt (*a*), daß Salzsäurelösungen beim Passieren des Silberreduktors keine merkliche Veränderung erleiden. Man erkennt ferner (*b*), daß sich Eisen(III)-salze auch in neutraler Lösung und auch bei Anwendung größerer Mengen glatt durch Silber reduzieren lassen. Weitere Versuche haben gezeigt, daß in den hier zu untersuchenden, relativ schwach sauren Lösungen bei der Reduktion auch andere Salze, insbesondere auch Nitrate, zugegen sein dürfen, immer vorausgesetzt, daß hinreichend Cl' vorhanden ist.

[1] Ein ausgezeichneter Indikator, der von Knop, J. u. O. Kubelková-Knopová empfohlen wurde; diese Z. **122**, 183 (1941).

Die Reduktion der Eisen(III)-salze mit dem Silberreduktor hat sich bei den in den nächsten Abschnitten geschilderten Versuchen stets bewährt.

B. Die Titration der freien Säure neben Eisen(II)-salzen.

Vorbemerkungen.

Man kann freie Säure neben Eisen(II)-salzen mit Lauge titrieren, wenn man einen Indikator wählt, der hinreichend weit im sauren Gebiet umschlägt. Voraussetzung dafür ist freilich die Verhütung der Oxydation zur Eisen(III)-stufe. Unsere Versuche wurden von Anfang an mit der Absicht durchgeführt, ein Verfahren zu finden, das auch bei Gegenwart von Luft anwendbar ist, also eine Schutzgasatmosphäre nicht erfordert. Alle folgenden Betrachtungen und Versuche beziehen sich daher auf die Gegenwart von Luft.

Eine wäßrige Fe(III)-freie Eisen(II)-salzlösung reagiert kaum hydrolysensauer. Dennoch ist eine Titration der freien Säure neben Eisen(II)-salzen nicht ohne weiteres möglich. Die einfließende Lauge verursacht nämlich eine vorübergehende örtliche Ausfällung von $Fe(OH)_2$, das unter der Einwirkung der Luft praktisch momentan oxydiert wird. Dadurch wird einerseits die freie Säure vermindert, wie die folgenden Reaktionsgleichungen zeigen:

Normaler Vorgang . . . . . $Fe(OH)_2 + 2\,HCl \rightleftarrows FeCl_2 + 2\,H_2O$

Vorgang bei Oxydation durch Luftsauerstoff

$2\,Fe(OH)_2 + 1/2\,O_2 + H_2O = 2\,Fe(OH)_3$; $Fe(OH)_3 + 3\,HCl = FeCl_3 + 3\,H_2O$,

während andererseits nunmehr die stark hydrolysensauren Eisen(III)-salze eine auch nur einigermaßen genaue Titration unmöglich machen.

Bei der Bestimmung von freier Säure neben Eisen(II)-salzen kommt es demnach darauf an, die örtliche Ausfällung von Eisen(II)-hydroxyd zu unterdrücken oder möglichst ganz zu verhindern. Zwei Wege haben wir hierfür erprobt:

1. Die Titration der freien Säure mit *Natronlauge* bei Gegenwart von *Ammoniumsalzen.*
2. Die Titration der freien Säure mit *Kaliumhydrogencarbonat.*

1. Die Bestimmung freier Säure neben Eisensalzen durch Titration mit Natronlauge in Gegenwart von Ammoniumsulfat.

a) Die Verhütung der Oxydation des Fe$^{\cdot\cdot}$-Ions durch Luftsauerstoff.

Mit Hilfe von Ammoniumsalzen läßt sich bekanntlich eine Eisen(II)-salzlösung so weit abpuffern, daß bei Zusatz alkalischer Mittel eine Fällung von Eisen(II)-hydroxyd nicht erfolgt. Daher war zu erwarten, daß der Zusatz von Ammoniumsalz die Oxydation des Eisens bei der Titration freier Säure mit Lauge vermindern würde. Qualitative Versuche bestätigten diese Erwartung.

Versuchsreihe 2.

Lösungen von 250 mg $FeSO_4 \cdot 7\,H_2O$ + 20 ml 0,1066 n Salzsäure wurden zur Entfernung von $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$-Spuren durch den Silberreduktor gegeben. Dieser wurde mit 20 ml Wasser nachgewaschen. Danach wurden die Lösungen mit 0 g, 3 g und 10 g Ammoniumsulfat (p. anal.) versetzt und aus der Bürette je 13,0 ml 0,1221 n Natronlauge unter Schütteln zugefügt. Schließlich wurden zu den ersten beiden Proben 10 bzw. 7 g Ammoniumsulfat gegeben, so daß jetzt alle Proben 10 g davon enthielten[1]. Nach Zugabe gleicher Mengen Kaliumrhodanid zeigten die Proben folgende Färbung:

Ammoniumsulfatgehalt während des Laugenzusatzes:	0 g	3 g	10 g
Farbe:	orange-rot	blaß gelb-braun	fast farblos

Der Zusatz größerer Mengen Ammoniumsulfat verhindert also die Oxydation des $Fe^{\cdot\cdot}$-Ions praktisch vollständig.

b) Bemerkungen zur Ausführung der Titrationen und zur Indikatorkorrektur.

Größere Ammoniumsalzkonzentrationen bedingen eine gewisse Unschärfe der am Äquivalenzpunkt stattfindenden Farbänderung des Methylrots. Für genauere Analysen ist es daher erforderlich, mit einer Vergleichslösung zu arbeiten. Wir wählten dafür den Farbton, den etwa eine Auflösung von 20 g Ammoniumsulfat in 100 ml Wasser[2] nach Zugabe von 1,00 ml methylalkoholischer 0,01%iger Methylrotlösung besitzt. Eine beständige Lösung vom gleichen – etwa als blaß-orangerot zu bezeichnenden – Farbton wird erhalten durch Verdünnen von 75,0 ml 0,02 m Kobaltsulfatlösung und 8,0 ml 0,001 m Kaliumdichromatlösung auf 100 ml. Diese Vergleichslösung haben wir für die folgenden Titrationen benutzt.

Bei genauen Analysen hat man ferner zu berücksichtigen, daß sich die p_H-Lage des Äquivalenzpunktes mit steigendem Salzgehalt der Lösung etwas verschiebt. Am besten wird das nach W. Böttger[3] unter Benutzung einer Maßlösung mit „absolutem Titer" als *Indikatorkorrektur* in Rechnung gestellt. Dies geschieht bekanntlich so, daß man für Lösungen, die aus reinen Reagenzien bereitet wurden und in jeder Beziehung der Zusammensetzung der Titrierproben am Äquivalenzpunkt entsprechen, feststellt, welche Laugenmenge erforderlich ist, um eine solche Lösung auf den Farbton der Vergleichslösung zu bringen. Dieser Betrag wird als Indikatorkorrektur von

[1] In größerer Konzentration beeinflußt Ammoniumsulfat die Eisen(III)-reaktion mit Kaliumrhodanid, daher war es erforderlich, daß bei der Prüfung alle Proben den gleichen Ammoniumsulfatgehalt hatten.

[2] Im Gleichgewicht mit dem CO_2-Gehalt der Luft.

[3] Angew. Chem. 35, 497 (1922). Vgl. die zusammenfassende Darstellung von Erna Brennecke in E. Brennecke, K. Fajans, N. H. Furman, R. Lang u. H. Stamm, Neuere maßanalytische Methoden. Die chemische Analyse XXXIII, 2. Aufl. (1937).

der bei der Titration auf den gleichen Farbton gefundenen Laugenmenge in Abzug gebracht. Das Resultat stellt den absoluten Titerwert dar.

Normalerweise bezieht man die Indikatorkorrektur auf kohlensäurefreie Lösungen. Man kocht also die Kohlensäure in der Nähe des Äquivalenzpunktes aus. *Im vorliegenden Falle* darf man jedoch nicht kochen wegen des Ammoniumsalzgehaltes der Lösung und wegen der Gefahr der Hydrolyse der Eisen(II)-salze. Man hat daher den CO_2-Gehalt der Probe am Äquivalenzpunkt sinngemäß zu berücksichtigen.

In unserem Falle stammte der (geringe) Kohlensäuregehalt im wesentlichen aus der zur Titration verwendeten Natronlauge.

Statt nun mit dem *absoluten Titer* der Lauge zu rechnen und den CO_2-Gehalt in der Indikatorkorrektur mit zu erfassen, fanden wir es hier für praktischer, den *Gebrauchstiter* der Lauge zu benutzen, d. h. den Titer, der sich bei Titration bekannter Salzsäurelösungen bei Raumtemperatur (also ohne Verkochen von CO_2) auf den genormten Farbton ergab. Der Kohlensäureeffekt wird so im Wert des Gebrauchstiters mit erfaßt und die Indikatorkorrektur hat dann nur den durch Salze, nicht aber den durch CO_2 hervorgerufenen Effekt zu berücksichtigen. Zur Ermittlung der Indikatorkorrektur verfährt man in diesem Falle wie folgt:

Wie bei den eigentlichen Titrationen wird eine bestimmte Salzsäuremenge mit der auch zu den Analysen verwendeten Lauge gegen Methylrot genau bis zum genormten Farbton titriert. Man erhält so eine Natriumchloridlösung mit dem Kohlensäuregehalt der Lauge[1]. Darin werden die übrigen in der entsprechenden Analysenprobe vorhandenen Salze[2] aufgelöst. Die dadurch wieder sauer gewordene Lösung wird schließlich aus der Mikrobürette mit so viel 0,1 n Natronlauge versetzt, daß der Vergleichsfarbton wieder erreicht ist. Diese durch die Gegenwart der Salze erforderlich gewordene, zusätzliche Laugenmenge ist bei der Analyse einer entsprechend zusammengesetzten Lösung als Indikatorkorrektur in Abzug zu bringen. Die so ermittelten Korrekturen haben nicht die allgemeine Bedeutung der Indikatorkorrektur von BÖTTGER, sondern sie gelten streng nur für eine bestimmte Maßlösung. Für solche Fälle, wo es nicht gestattet ist, die Kohlensäure zu verkochen, empfiehlt sich diese Arbeitsweise jedoch durchaus. Im übrigen läßt sich auf diesem Wege auch der bei älteren Laugen mitunter recht beachtliche Silicatgehalt (aus dem Glase) in einfachster Weise berücksichtigen.

Zu Indikatorkorrekturen praktisch gleicher Größe gelangten wir, wenn die am Äquivalenzpunkt vorliegenden Salze in den entsprechenden Mengen

[1] Das Endvolumen betrug etwa 50 ml. Nötigenfalls wurde die Flüssigkeitsmenge mit Wasser zu diesem Volumen ergänzt.

[2] Bei der Bestimmung der Indikatorkorrektur für die Titrationen von Salzsäure in Gegenwart von $FeSO_4$ oder von $FeCl_2$ (aus $FeCl_3$) wurde die am Äquivalenzpunkt vorliegende Zusammensetzung der Lösung eingestellt mit Hilfe der MERCKschen analysenreinen Reagenzien: NaCl, $(NH_4)_2SO_4$, NH_4Cl und $FeSO_4 \cdot 7\,H_2O$.

in Wasser gelöst wurden, das mit dem Kohlendioxydgehalt der Luft im Gleichgewicht war, und wenn dann diese Lösung auf den Farbton der Vergleichslösung titriert wurde. Unter den vorliegenden Bedingungen hängt die Größe der Indikatorkorrektur im wesentlichen vom $Fe^{\cdot\cdot}$-Gehalt ab (vgl. die Versuchsreihen 4 und 5).

Da der genormte Farbton sehr nahe dem p_H-Wert am Äquivalenzpunkt entspricht, ist die Indikatorkorrektur nicht sehr groß. Für weniger genaue Analysen und bei nicht zu großen Eisengehalten kann man daher auf die Anbringung einer Indikatorkorrektur verzichten. Sogar die Benutzung einer Vergleichslösung erübrigt sich bei einiger Übung, wenn man Fehler bis zu etwa 1% zulassen kann.

c) Der Einfluß der Ammoniumsulfatmenge auf die Titration von Salzsäure neben Eisen(II)-sulfat.

Bei der Titration einer Auflösung von 250 mg $FeSO_4 \cdot 7\,H_2O$ in 25 ml 0,1 n Salzsäure *in Gegenwart verschieden großer Mengen Ammoniumsulfat* unter Benutzung der genormten Vergleichslösung erhält man die in der Versuchsreihe 3 zusammengestellten Ergebnisse.

Versuchsreihe 3.

Einfluß der Ammoniumsulfatmenge.

Titration von 25,00 ml 0,1174 n Salzsäure neben 250 mg (0,90 Millimol) $FeSO_4 \cdot 7\,H_2O$.
Indikator: 0,50 ml alkoholische 0,01%ige Methylrotlösung.
Titration auf den Farbton der Vergleichslösung.
Endvolumen bei der Titration etwa 50 ml.
Laugenverbrauch für eine eisenfreie Säurelösung: 23,84 ml 0,1231 n Natronlauge.

Zusatz an $(NH_4)_2SO_4$ (p. a. Merck)	Ergebnis
0 g	Die Oxydation durch Luftsauerstoff verursacht *Ausfällung von* $Fe(OH)_3$. Daher ist die Lösung nicht auf den Standardfarbton titrierbar.
1 g	*Geringe Fällung*, Dunkelfärbung. Nicht auf Standardfarbton titrierbar.
3 g	Der Farbton der Vergleichslösung wird auch jetzt noch nicht in einwandfreier Weise erreicht, wohl wegen geringer $Fe(OH)_3$-Bildung.
6 g	Sehr gut titrierbar: 23,90 ml 0,1231 n Natronlauge. (— 0,03 ml Indikatorkorrektur.)
10 g	Sehr gut titrierbar: 23,88 ml 0,1231 n Natronlauge. (— 0,04 ml Indikatorkorrektur.)

Man erkennt, daß die Störungen mit wachsender Ammoniumsulfatmenge abnehmen.

Die bei kleinen Ammoniumsalzgehalten [z. B. 3 g $(NH_4)_2SO_4$] auftretenden Fehler sind immer noch auf Oxydation des zweiwertigen Eisens bei der

Titration zurückzuführen, wie sich durch eine kurz vor dem Äquivalenzpunkt eingeschobene Nachreduktion mit dem Silberreduktor zeigen läßt[1].

Mit Zusatz von 6 oder 10 g Ammoniumsulfat war die Titration störungsfrei durchführbar. Unter Berücksichtigung der Indikatorkorrektur stimmt der Befund des Versuchs mit 10 g Ammoniumsulfat mit dem theoretischen Wert überein.

d) Beleganalysen.

Auf Grund der Versuchsreihen 2 und 3 benutzten wir bei den folgenden Titrationen 10 g Ammoniumsulfat für 50 ml Endvolumen. Für die gleiche Flüssigkeitsmenge wurden 0,50 ml 0,01%ige Methylrotlösung verwendet. Über Vergleichslösung und Indikatorkorrektur wurde bereits unter b) das Erforderliche gesagt. Ein Zusatz von 0,01 bis 0,02 ml 0,1 n Lauge zur austitrierten Probe verursacht bereits einen gegen die Vergleichslösung ganz deutlich sichtbaren Farbunterschied.

Die Versuchsreihen 4 und 5 bringen Beleganalysen zur Titration von freier Salzsäure neben Eisen(II)-sulfat und neben Eisen(III)-chlorid nach Reduktion mit dem Silberreduktor.

Die titrierten Laugenmengen nehmen mit steigendem Eisengehalt der Lösung deutlich zu. Berücksichtigt man jedoch die Indikatorkorrekturen, so stimmen die Ergebnisse mit den für eine eisenfreie Lösung gewonnenen Werten nahe überein. Das Anwachsen der unkorrigierten, titrierten Laugenmengen ist also nicht etwa auf eine Oxydation des Eisens, sondern nur auf die Verschiebung des Äquivalenzpunktes zu kleineren p_H-Werten hin durch den Salzzusatz zurückzuführen.

Wir haben für unsere Versuche nur *Salzsäure* verwendet. Daß sich diese Arbeitsweise auch für die Bestimmung anderer starker Säuren neben Eisensalzen, insbesondere auch für die Bestimmung von Schwefelsäure anwenden läßt, steht jedoch außer Frage. Das gleiche gilt für die anschließend beschriebene Titration mit Kaliumhydrogencarbonat.

Basische Eisensalzlösungen lassen sich ohne Schwierigkeit analysieren, wenn man die Lösungen mit einem gemessenen Säureüberschuß versetzt und anschließend die überschüssige freie Säure bestimmt. Modellversuche mit Auflösungen von eingewogenen Mengen Eisenoxychlorid (FeOCl) in Eisen(III)-chloridlösungen lieferten recht genaue Ergebnisse.

Versuchsreihe 4.

Einfluß der Eisen(II)-sulfatmenge auf die Titration freier Salzsäure mit 0,1231 n Natronlauge bei Zugabe von 10 g Ammoniumsulfat (MERCK, p. a.).
Indikator: 0,50 ml 0,01%ige Methylrotlösung.
Titration auf den Farbton der Vergleichslösung.
Endvolumen bei der Titration etwa 50 ml.

[1] Analytisch auswerten darf man dieses Verfahren mit der Nachreduktion nicht, da Oxydation durch Sauerstoff zur Verminderung der freien Säure führt und die Nachreduktion mit Silber diesen Verlust nicht rückgängig macht.

Gegeben je Titration			Gefunden ml 0,1231 n Natronlauge		
0,1174 n Salzsäure ml	$FeSO_4 \cdot 7\,H_2O$ in mg	in Millimol	unkorrigiert	Indikator-Korrektur	korrigiert
0	500	1,80	0,08	0,07	0,01
10,00*	—	—	**9,54**	0,00	**9,54**
10,00	100	0,36	9,56	0,03	9,53
10,00	200	0,72	9,59	0,04	9,55
10,00	300	1,08	9,60	0,05	9,55
10,00	500	1,80	9,64	0,07	9,57
25,00*	—	—	**23,84**	0,00	**23,84**
25,00	50	0,18	23,83	0,02	23,81
25,00	100	0,36	23,86	0,03	23,83
25,00	200	0,72	23,88	0,04	23,84
25,00	300	1,08	23,92	0,05	23,87
25,00	400	1,44	23,93	0,06	23,87
25,00	500	1,80	23,93	0,07	23,86

* Ohne Ammoniumsulfat.

Versuchsreihe 5.

Titration freier Salzsäure mit Natronlauge in Gegenwart von Ammoniumsulfat nach Reduktion von Eisen(III)-chlorid.

20,00 oder 50,00 ml 0,2252 n Salzsäure und abgemessene Mengen einer Lösung von $FeCl_3 \cdot 6\,H_2O$ (Merck, p. a.) wurden gemeinsam durch den Silberreduktor gegeben und auf 100,00 ml aufgefüllt. Davon wurden 25,00 ml für die Titration verwendet.

Zugefügt: 10,0 g $(NH_4)_2SO_4$ (Merck, p. a.).

Indikator: 0,50 ml 0,01%ige Methylrotlösung.

Titriert mit 0,1031 n Natronlauge auf den Farbton der Vergleichslösung.

Endvolumen: etwa 50 ml.

Gegeben je Titration			Gefunden ml 0,1031 n Natronlauge		
0,2252 n Salzsäure ml	$FeCl_3 \cdot 6\,H_2O$ in mg	in Millimol	unkorrigiert	Indikator-Korrektur	korrigiert
0	500	1,85	0,07	0,08	— 0,01
5,00*	0	0	**10,92**	0,00	**10,92**
5,00	83	0,31	10,94	0,03	10,91
5,00	167	0,62	10,95	0,04	10,91
5,00	250	0,93	10,96	0,05	10,91
5,00	500	1,85	10,97	0,08	10,89
12,50 *	0	0	**27,30**	0,00	**27,30**
12,50	83	0,31	27,32	0,03	27,29
12,50	167	0,62	27,38	0,04	27,34
12,50	334	1,24	27,40	0,06	27,34
12,50	500	1,85	27,38	0,08	27,30
12,50	667	2,47	27,42	0,10	27,32
12,50	834	3,08	27,43	0,12	27,31

* Ohne Ammoniumsulfat und ohne Silberreduktor.

2. Die Bestimmung der freien Säure neben Eisensalzen durch Titration mit Kaliumhydrogencarbonat.

Schon W. E. SIMS[1] benutzte Natriumhydrogencarbonatlösung zur Titration von freier Säure, insbesondere neben Kupfer-, aber auch neben Zink-, Nickel- und Eisensalzen, wobei er als besonders vorteilhaft hervorhob, daß dabei – im Gegensatz zur Titration mit Lauge – keine örtliche Fällung von Hydroxyden eintritt, die sich zum Teil nur langsam wieder auflösen und so die Titration verzögern. Auf den besonderen Fall des Eisens ging SIMS dabei nicht näher ein. Gerade hier ist aber, wie bereits dargelegt, die Verhütung der Ausfällung des so leicht oxydablen Eisen(II)-hydroxyds von besonderer Bedeutung. Aus diesem Grunde haben wir zur Bestimmung der freien Säure neben Eisensalzen im Anschluß an die Reduktion mit dem Silberreduktor auch Titrationen mit Hydrogencarbonat ausgeführt.

Wir gaben dem *Kalium*hydrogencarbonat den Vorzug, weil dieses Salz nach K. O. SCHMITT[2] leicht ganz rein gewonnen werden kann und eine titerbeständige Maßlösung gibt.

Die Titration der Säure mit Kaliumhydrogencarbonat erfolgt gegen Dimethylgelb. Dabei ist eine Vergleichslösung unbedingt erforderlich. Wir haben die bereits von SCHMITT empfohlene Mischung benutzt, bestehend aus 40,0 ml einer 0,01 m Kobaltammoniumsulfatlösung und 8,0 ml einer 0,001 m Kaliumdichromatlösung, verdünnt auf 100 ml. Der Farbton dieser Lösung, der dem einer Lösung von 0,5 ml 0,01%iger Dimethylgelblösung auf 100 ml am Titrationsendpunkt entspricht, läßt sich bei der Titration sehr gut einstellen.

Versuchsreihe 6.

Titration freier Salzsäure neben Eisen(II)-sulfat mit Kaliumhydrogencarbonat.

Indikator: 0,25 ml alkoholische 0,01%ige Dimethylgelblösung.
Titriert auf den Farbton einer Vergleichslösung.
Endvolumen: etwa 50 ml.

Gegeben je Titration			Titriert
0,1066 n Salzsäure	$FeSO_4 \cdot 7\,H_2O$		0,1037 n $KHCO_3$-Lösung
ml	mg	Millimol	ml
0	500	1,80	— 0,07*
10,00	—	—	10,28
10,00	200	0,72	10,30
10,00	500	1,80	10,30
10,00	1000	3,6	10,31

* d. h. 0,07 ml 0,1 n Salzsäure.

[1] SIMS, W. E.: Chem. News **95**, 253 (1907); Chem. Zbl. **78**, II, 355 (1907).
[2] Diese Z. **70**, 321 (1927). Vgl. auch KOLTHOFF, I. M.: Die Maßanalyse, 2. Teil, 2. Aufl., S. 94–96 (1931).

Gegeben je Titration			Titriert
0,1066 n Salzsäure	$FeSO_4 \cdot 7\,H_2O$		0,1037 n $KHCO_3$-Lösung
ml	mg	Millimol	ml
25,00	—	—	**25,70**
25,00	100	0,36	25,68
25,00	200	0,72	25,70
25,00	300	1,08	25,70
25,00	500	1,80	25,68
25,00	800	2,88	25,70
25,00	1000	3,6	25,70
25,00	2000	7,2	25,69

Das sonst übliche Verkochen der Kohlensäure ist im Hinblick auf die Hydrolysierbarkeit der Eisen(II)-salze nicht ratsam. Man muß daher eine gewisse, durch den CO_2-Gehalt der Lösung bedingte Unsicherheit in Kauf nehmen. Aus diesem Grunde haben wir auch davon abgesehen, mit einem absoluten Titer der Kaliumhydrogencarbonatlösung zu arbeiten und eine Indikatorkorrektur anzubringen[1]. Am zweckmäßigsten arbeitet man unter den gegebenen Verhältnissen so, daß man den *Gebrauchstiter* der Kaliumhydrogencarbonatlösung gegen eine bekannte Säure unter den gleichen Bedingungen bestimmt, unter denen später die Analysen durchgeführt werden.

Die Titration der freien Säure mit Kaliumhydrogencarbonat hat sich auch neben großen Eisen(II)-sulfatmengen bewährt.

Ebenso lieferte die Bestimmung freier Säure nach Reduktion von Eisen (III)-chlorid im Silberreduktor recht brauchbare Ergebnisse, die allerdings z. T. etwas hoch sind.

Versuchsreihe 7.

Titration freier Salzsäure mit Kaliumhydrogencarbonat nach Reduktion von Eisen(III)-chlorid im Silberreduktor.

20,00 oder 50,00 ml 0,2252 n Salzsäure und abgemessene Mengen einer Lösung von $FeCl_3 \cdot 6\,H_2O$ (Merck, p. a.) wurden gemeinsam durch den Silberreduktor gegeben und auf 100 ml aufgefüllt. Davon wurden 25,00 ml *für eine* Titration verwendet.

Indikator: 0,25 ml 0,01%ige Dimethylgelblösung.
Titriert auf den Farbton einer Vergleichslösung.
Endvolumen etwa 50 ml.

[1] Wir haben uns jedoch davon überzeugt, daß der gewählte Farbton dem der Lösung am Äquivalenzpunkt sehr nahekommt. Zum Beispiel wurde mit Hilfe von Lösungen von Kaliumchlorid und Kaliumchlorid-Eisen(II)-sulfat (500 mg $FeSO_4 \cdot 7\,H_2O$), die mit Kohendioxyd gesättigt waren, festgestellt, daß die Indikatorkorrektur für eine Titration von 2,5 Millimol Säure mit 25 ml 0,1 n Kaliumhydrogencarbonatlösung (Endvolumen 50 ml) ungefähr 0,04—0,06 ml 0,1 n Lauge betragen würde, jedenfalls relativ klein wäre.

Gegeben je Titration			Titriert
0,2252 n Salzsäure	$FeCl_2 \cdot 6\,H_2O$		0,1037 n $KHCO_3$-Lösung
ml	mg	Millimol	ml
0	500	1,85	$0{,}00 \pm 0{,}02$
5,00	0	0	**10,86**
5,00	83	0,31	10,85
5,00	167	0,62	10,87
5,00	250	0,93	10,88
5,00	500	1,85	10,87
12,50	0	0	**27,15**
12,50	83	0,31	27,16
12,50	167	0,62	27,17
12,50	333	1,23	27,23
12,50	500	1,85	27,26
12,50	667	2,47	27,22
12,50	834	3,08	27,26

C. Schlußbemerkungen.

Zur Bestimmung der freien Säure neben Eisensalzen reduziert man Eisen(III)-salze mit dem Silberreduktor.

Für die anschließende maßanalytische Bestimmung der freien Säure neben Eisen(II)-salzen – bei der keine Oxydation des zweiwertigen Eisens stattfinden darf – haben sich zwei Wege als gangbar erwiesen:

1. Die Titration mit Natronlauge gegen Methylrot bei Gegenwart von viel Ammoniumsulfat. Hierbei ist es vorteilhaft, daß eine Titerlösung verwendet wird, die im Laboratorium stets zur Verfügung steht. Bei Berücksichtigung der Indikatorkorrektur erhält man recht genaue Ergebnisse. Im allgemeinen geben wir diesem Verfahren den Vorzug.

2. Die Titration mit Kaliumhydrogencarbonat gegen Dimethylgelb. Dieses Verfahren zeichnet sich durch Unempfindlichkeit gegen große $FeSO_4$-Gehalte der Analysenprobe aus, ohne daß dabei die Berücksichtigung einer Indikatorkorrektor erforderlich ist.

Die vorliegende Untersuchung wurde im Rahmen eines Forschungsauftrages der *Sintermetallwerke* BERNHARD BERGHAUS durchgeführt, denen wir für die materielle Unterstützung der Arbeit zu besonderem Dank verpflichtet sind.

Dr. HARALD SCHÄFER, (14a) Stuttgart-N, Wiederholdstr. 15,
K. W. I. für Metallforschung.

Aus dem Institut für anorganische Chemie der Universität Jena.

Über die Veränderlichkeit von Eisen(II)-salz-Titerlösungen und über einen Weg zur Konstanthaltung ihres Wirkungswertes*.

Von

HARALD SCHÄFER.

Mit 1 Textabbildung.

(Eingegangen am 31. Mai 1944.)

Eisen(II)-sulfatlösungen haben in der Maßanalyse schon vielfach Verwendung gefunden. Störend bemerkbar macht sich dabei die geringe Titerbeständigkeit der Eisen(II)-salzlösung, bedingt durch die leichte Oxydierbarkeit des $Fe^{\cdot\cdot}$-Ions durch Luftsauerstoff. Diese Veränderlichkeit macht es erforderlich, die Lösung jeweils vor Gebrauch[1] – oder täglich[2] – neu einzustellen.

In welchem Maße eine in der üblichen Weise hergestellte, *schwefelsaure* Eisen(II)-sulfatlösung sich unter der Einwirkung des Luftsauerstoffs verändern kann, erkennt man aus der folgenden Versuchsreihe:

57 g $FeSO_4 \cdot 7\,H_2O$ (p. a. MERCK) wurden in 200 ml Wasser + 20 ml konz. Schwefelsäure gelöst und auf 2 l verdünnt. Die frisch bereitete Lösung war der Analyse nach an Eisensulfat (Gesamteisen) 0,1029 molar und an freier Schwefelsäure 0,3478 normal[3]. In einer 3 l-Schlifflasche wurde diese Lösung bei einer durchschnittlichen Raumtemperatur von 21°C im Dunkeln aufbewahrt. Von Zeit zu Zeit wurden 25 ml-Proben entnommen und nach Zugabe von 25 ml 2 n Schwefelsäure und 3–4 ml Phosphorsäure (89%ig) gegen N-Methyldiphenylamin-p-sulfosäure[4] als Indikator mit 0,09994 n $K_2Cr_2O_7$-Lösung titriert[5,6].

* Maßanalytische Untersuchungen, Beitrag VI. Beitrag V siehe diese Z. **129**, 27 (1949).

[1] KOLTHOFF, I. M.: Die Maßanalyse, 2. Teil, 2. Aufl., S. 544 (1931).

[2] Vgl. z. B. Handbuch für das Eisenhüttenlaboratorium II, S. 89 (1941).

[3] Die freie Säure wurde bestimmt durch Titration mit Natronlauge gegen Methylrot, nachdem die Lösung zur Entfernung von $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$-Spuren nach Zugabe von Natriumchlorid den Silberreduktor passiert hatte und mit Ammoniumsulfat versetzt worden war. Vgl. hierzu SCHÄFER, H. u. HILDEGARD KRIEG: diese Z. **129**, 27 (1949).

[4] KNOP, J. u. O. KUBELKOVÁ-KNOPOVÁ: diese Z. **122**, 183 (1941).

[5] Die zum Vergleich benutzte Dichromatlösung ist unbegrenzt haltbar (vgl. KOLTHOFF, Maßanalyse II., 2. Aufl., S. 529 (1931). Das gleiche gilt für die später ebenfalls benutzte Cer(IV)-sulfatlösung (vgl. KOLTHOFF, a. a. O. S. 536).

[6] Bei allen in dieser Arbeit mitgeteilten Maßanalysen wurden nur amtlich geeichte Meßgeräte benutzt. Die Temperatur der Lösungen wurde stets beachtet.

Die folgende Reihe zeigt die Abnahme des Fe$^{\cdot\cdot}$-Gehaltes mit zunehmendem Alter der Lösung. Dabei ist der Gesamteisengehalt der aus einem praktisch Fe$^{\cdot\cdot\cdot}$-freien Präparat bereiteten Lösung = 100,00 gesetzt worden.

Alter der Eisenlösung in Tagen	—	1	12	35	55	77	95
Titriert Milliliter 0,09994 n $K_2Cr_2O_7$-Lösung (Mittelwerte aus zwei Titrat.)	25,74	25,68	24,94	23,96	23,02	22,10	21,42
Wirkungswert in %	100,00	99,8	96,9	93,1	89,4	85,9	83,2

Die Maßlösung änderte somit ihren Titer in 5 Tagen durchschnittlich um etwa 1%. Dabei war die Abnahme des Titers dem Alter der Lösung nahezu proportional. Diese Proportionalität ergab sich auch für die anschließend untersuchten *salzsauren* Lösungen von MOHRschem Salz und von Eisen(II)-sulfat (vgl. Abb. 1)[1].

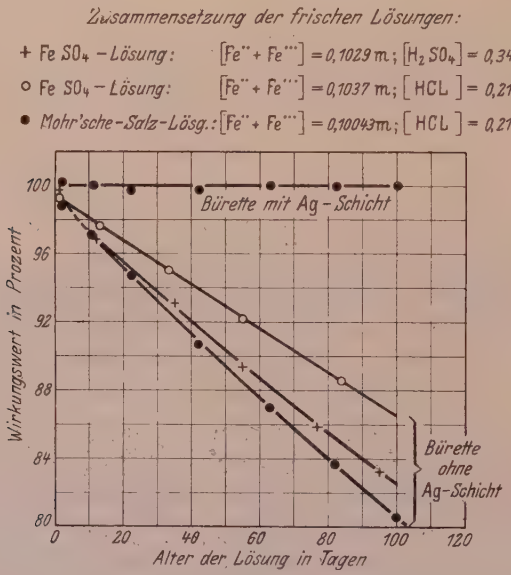


Abb. 1. Beständigkeit von Fe$^{\cdot\cdot}$-Titerlösungen.

Mit einer so veränderlichen Maßlösung zu arbeiten, ist gewiß nicht angenehm. Indessen gibt es einen sehr einfachen Weg, um den Wirkungswert der Eisen(II)-salzlösung konstant zu halten. Unveränderlich ist ja der Gesamt-

[1] BANERJEE, P. K. [Z. anorg. Ch. **128**, 343 (1923)] hat die Oxydierbarkeit von wäßriger $FeSO_4$-Lösung durch Luftsauerstoff mit und ohne Zusätze untersucht. Dabei wurde die Oxydation sehr weit getrieben. Die Versuche bezogen sich nicht auf Titerlösungen. Für die in der vorliegenden Arbeit gewählten Verhältnisse läßt sich auf Grund der Versuche von BANERJEE eine angenäherte Proportionalität von oxydierter Eisenmenge und Versuchsdauer erwarten.

eisengehalt der Lösung. Man hat also nur die Lösung unmittelbar vor der Titration in geeigneter Weise zu reduzieren und hat damit unabhängig vom Alter der Lösung eine Eisen(II)-salzlösung mit konstantem Titer. Praktisch verfährt man am besten so, daß man die Maßlösung bei der Titration durch eine kurz über dem Bürettenhahn eingefüllte Silberschicht fließen läßt[1]. Die Eisen(II)-salzlösung muß dabei salzsauer sein.

Eine 50 ml-Bürette wird kurz über dem Hahn mit einem Pfropfen, z. B. von Quarzwolle, versehen. Darauf wird eine Schicht von 5 bis 6 g Silber gebracht, das man mit Kupfer aus einer Silbernitratlösung abgeschieden und ausgewaschen hat. Man trägt das Silber in die Bürette ein, in der sich etwas verdünnte Salzsäure (oder Eisen(II)-salz-Titerlösung) befindet, und erhält so eine luftblasenfreie Silberschicht von etwa 8 cm Länge. Anschließend spült man mit der $Fe^{\cdot\cdot}$-Titerlösung nach. Damit ist die Bürette gebrauchsfertig. Eine störende Verlangsamung des Ablaufens der Titerlösung durch eine Bremswirkung der Silberschicht wurde niemals beobachtet.

Beim Durchwandern der Silberschicht wird das dreiwertige Eisen reduziert. Das Silber überzieht sich von oben her beginnend mit einer dunklen Silberchloridschicht, die sich mit fortschreitender Benutzung immer mehr nach unten erstreckt und die anzeigt, wann die Silberschicht zu erneuern oder durch Reduktion mit Zink in saurer Lösung zu regenerieren ist[2].

Die folgende Übersicht bringt vergleichende Titrationen mit und ohne „Silberschichtbürette" mit der gleichen salzsauren Lösung von Mohrschem Salz in Abhängigkeit vom Alter dieser Lösung. Die $Fe^{\cdot\cdot}$-Lösung war bereitet worden durch Lösen von 78,4 g $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6\,H_2O$ (p. a. Merck) und 34 ml konz. Salzsäure zu 2 l. Sie wurde in einer 3 l-Schlifflasche im Dunkeln aufbewahrt. Dabei betrug die durchschnittliche Raumtemperatur 21 °C.

Die Analyse der frisch hergestellten Lösung ergab: Eisensalz (Gesamteisengehalt): $0{,}1004_3$ Mol/Liter. Freie Salzsäure: 0,2132 Mol/Liter.

Zur Titerkontrolle wurden 50,00 ml einer schwefelsauren, 0,05375 n Cer(IV)-sulfatlösung mit 50 ml 2 n Schwefelsäure und 2 Tropfen 0,025 m Ferroinlösung versetzt und mit der Lösung von Mohrschem Salz auf Rot titriert (Umschlag sehr scharf). Die angegebenen Zahlen sind Mittelwerte von zwei Titrationen, die sehr nahe übereinstimmten.

Die Abb. 1 (S. 40) gibt die Ergebnisse anschaulich wieder.

Die Versuche haben die Erwartung bestätigt: Durch Kombination von Bürette und Silberreduktor läßt sich der Wirkungswert einer Eisen(II)-salzlösung konstant halten.

---

[1] Über die Benutzung von feinkörnigem Silber zur Reduktion saurer Eisen(III)-salzlösungen vor einer oxydimetrischen Bestimmung des Eisens siehe Hoenig, A.: diese Z. **54**, 441 (1915) sowie Edgar, G. u. A. R. Kemp: J. Amer. Chem. Soc. **40**, 777 (1918); vgl. diese Z. **70**, 453 (1927). Zur Benutzung des Silbers in Form des Silberreduktors (einer Säule von Silberpulver) vgl. Walden, G. H., L. P. Hammett u. S. M. Edmonds: J. Amer. Chem. Soc. **56**, 350 (1934); vgl. diese Z. **107**, 287 (1936); vgl. auch Merck, E.: Der Tri-o-Phenanthrolin-Ferro-komplex und Cerisulfat in der maßanalytischen Praxis, 3. Aufl., S. 18f. (1938).

[2] Vgl. hierzu Schäfer, H. u. Hildegard Krieg: diese Z. **129**, 27 (1949).

Alter der Fe^{++}-Lösung in Tagen	Titration mit Bürette ohne Silberschicht: verbrauchte Fe^{++}-Lösung ml	Titration mit Bürette ohne Silberschicht: Wirkungswert der Fe^{++}-Lösung %	Titration mit Bürette mit Silberschicht: verbrauchte Fe^{++}-Lösung ml	Titration mit Bürette mit Silberschicht: Wirkungswert der Fe^{++}-Lösung %
2	27,05	98,9	26,72	100,15
11	27,58	97,0	26,77	99,96
22	28,23	94,8	26,80	99,85
42	29,47	90,8	26,80	99,85
63	30,74	$87,0_5$	26,76	100,00
82	31,95	$83,7_5$	26,75	100,04
100	33,20	80,6	26,76	100,00

An Stelle einer Lösung von Mohrschem Salz kann natürlich auch eine salzsaure Eisen(II)-sulfatlösung verwendet werden. Diese wird sogar etwas weniger schnell oxydiert (vgl. Abb. 1)[1]. Bei Verwendung der „Silberschichtbürette" blieb auch hier der Titer beim Vergleich mit Cer(IV)-sulfat und Dichromat während der Beobachtungszeit von 84 Tagen innerhalb der Analysengenauigkeit ($\pm$ 0,15%) konstant.

Neben der so erzielten Titerbeständigkeit der Eisen(II)-salzlösungen darf es als weiterer Fortschritt gelten, daß sich nunmehr der Wirkungswert der Lösung – da er durch den Gesamteisengehalt gegeben ist – sehr genau durch eine gewichtsanalytische Eisenbestimmung ermitteln läßt.

Von besonderem Vorteil ist es schließlich, daß sich bei Verwendung von Mohrschem Salz genaue Titerlösungen unmittelbar durch Einwaage herstellen lassen, denn dieses Salz ist verhältnismäßig leicht ganz rein[2] – auf jeden Fall aber mit definiertem Wirkungswert[3] – zu erhalten. Da genaue Kaliumdichromatlösungen ebenfalls unmittelbar durch Einwaage hergestellt werden können, so hat man damit ein konstantes Titerpaar zur Verfügung, mit dem sich zahlreiche analytische Aufgaben lösen lassen[4]. Dabei ist die Benutzung der von J. Knop und O. Kubelková-Knopová[5] vorgeschlagenen N-Methyldiphenylamin-p-sulfosäure als Indikator zu empfehlen.

[1] Nach Lang, R. u. F. Kurtz [diese Z. **86**, 289 (1931)] wird auch in *schwefelsaurer* Lösung Eisen(II)-sulfat weniger schnell oxydiert als Mohrsches Salz.

[2] Kolthoff, I. M., a. a. O., S. 307.

[3] Ein von Merck bezogenes, analysenreines Präparat fanden wir, verglichen mit anderen Urtitersubstanzen, als 99,9%ig.

[4] Es ist wahrscheinlich, daß sich das hier angewendete Prinzip zur Konstanthaltung des Titers auch auf gewisse andere Maßlösungen übertragen läßt. Darüber sind Versuche im Gange.

[5] Diese Z. **122**, 183 (1941).

Dr. Harald Schäfer, (14a) Stuttgart-N, Wiederholdstr. 15,
K. W. I. für Metallforschung.

Aus dem Privat-Laboratorium, Aschaffenburg.

Phosphattitration weiterer Schwermetall-Ionen.

Von

Hugo Krause.

(Eingegangen am 5. November 1947.)

Phosphattitration des Eisen(III)-Ions.

Erste Versuche, in ähnlicher Weise wie bei der Phosphattitration des Aluminium- und des Chrom(III)-Ions zu arbeiten, blieben wegen Filtrationsschwierigkeiten und anderen unangenehmen Eigenschaften der Eisen(III)-phosphatfällung erfolglos. Es gelang aber, ein brauchbares direktes Titrationsverfahren für Eisen(III)-Ionen durch Überführung in das Phosphat auszuarbeiten, das eine derartige Bestimmung in wenigen Minuten auszuführen gestattet.

Man läßt hiernach die zu bestimmende, tunlichst nicht unter 20 mg $Fe^{\cdots}$ in 10 ml enthaltende, schwach mineralsaure Eisenlösung zu einer mit Rhodansalz versetzten, genau eingestellten und abgemessenen, auf etwa 0,13% Gehalt verdünnten, 30–40° warmen Lösung von Diammoniumhydrogenphosphat unter ständigem guten Umschütteln aus einer Bürette so lange zufließen, bis die durch das ausfallende Phosphat gelblichweiß getrübte Flüssigkeit einen rötlichgelben Farbton durch die Einwirkung der ersten frei bleibenden Fe(III)-Ionen auf das Rhodansalz annimmt, somit also alle Phosphat-Ionen ausgefällt sind. Aus deren bekannter Menge läßt sich die entsprechende Menge Fe(III)-Ionen und in Verbindung mit dem in der Bürette festgestellten Volumen der verbrauchten Eisenlösung dann deren Gehalt berechnen.

Wegen der starken Hydrolyse der Eisen(III)-Lösungen muß ihnen etwas freie Mineralsäure, am besten Salzsäure, zugesetzt werden, wenn die Titration richtige Ergebnisse liefern soll. Ein Salzsäurezusatz, der die Eisenlösung in bezug auf diese überschüssige Säure etwa $^1/_{10}$ normal macht, ist ausreichend. Es hat sich gezeigt, daß bei der angegebenen Verdünnung der vorgelegten Diammoniumhydrogenphosphatlösung dieser Säuregehalt, der durch die Einwirkung der Eisensalzlösung auf dieses Phosphat noch eine kleine Vermehrung erfährt, die Ausfällung des Eisen(III)-phosphats in der Fällungsflüssigkeit nicht beeinträchtigt. Gibt man nicht ganz die nach der Gleichung

$$HPO_4'' + Fe^{\cdots} = FePO_4 + H^{\cdot}$$

nötige Menge Eisensalzlösung, die mit Salzsäure so weit angesäuert ist, daß sie in bezug auf diese überschüssige Säure $^1/_{10}$ normal ist, zu der stark ver-

dünnten Phosphatlösung, dann zeigt das durch ein dichtes Papierfilter klar erhaltene Filtrat mit Rhodansalz keine oder doch fast keine Färbung, auch nicht nach stärkerem Ansäuern, solange der p_H-Wert der Fällungsflüssigkeit durch die Titration nicht viel unter etwa 1,5 kommt. Salzsäure durch die äquivalente Menge Schwefelsäure zu ersetzen, empfiehlt sich nicht, da diese etwas deutlicher lösend auf die $FePO_4$-Fällung wirkt und daher ungenauere Ergebnisse liefert. Die Ausfällung des Eisen(III)-phosphats in schwach salzsaurer Lösung ermöglicht die Titration auch bei Gegenwart *kleiner* Mengen von Eisen(II)-Ionen und solchen der meisten anderen Metalle; von den praktisch in Frage kommenden dürfen nur Blei-, Titanyl- und Uranyl-Ionen *nicht* zugegen sein.

Die für die Methode benutzte Diammoniumhydrogenphosphatlösung, weiter kurz „Phosphatlösung" genannt, wurde durch Lösen von 14 g des Salzes in Wasser, Zusatz von 8 g Phenol zwecks Konservierung, und Auffüllen zu 1 Liter hergestellt; sie war also rund 0,1 molar. Die gewichtsanalytische Bestimmung ergab 104,1 mg H_3PO_4 in 10,00 ml. Für die Eisentitration wurde diese Lösung mit dem zehnfachen Volumen Wasser verdünnt. Als Indikator diente eine 2%ige Ammoniumrhodanidlösung, von der meist 10 Volumprozent der unverdünnten Phosphatlösung zur Anwendung kamen. An Eisenlösungen wurden benutzt:

a) Die Eisen(III)-chlorid-Lösung des deutschen Arzneibuchs. 15 g der ungefähr 33%igen Lösung wurden erst mit etwa 200 ml Wasser verdünnt, die bräunlichgelbe Lösung wurde mit 3,2 ml 25%iger Salzsäure vermischt und die nunmehr hellgelbe Lösung auf 250 ml aufgefüllt. Sie war also in bezug auf die überschüssige Säure annähernd 0,1 normal; der gravimetrisch ermittelte Eisengehalt betrug 66,9 mg in 10,00 ml.

b) Eine Eisen(III)-alaun-Lösung. 2,3 g Ammoniumeisen(III)-sulfat wurden in etwa 50 ml Wasser gelöst; die Lösung wurde durch Zusatz von 1,3 ml 25%iger Salzsäure auf Blaßgelb entfärbt und zu 100 ml aufgefüllt. Auch diese Lösung war in bezug auf zugesetzte Salzsäure etwa 0,1 normal; der gravimetrisch festgestellte Eisengehalt betrug 28,0 mg in 10,00 ml.

c) Eine bei der Analyse von Eisenmetall erhaltene Fe(III)-Lösung; näheres weiter unten.

In den nachfolgend aufgeführten Analysen sind als „gefundene" Werte für $Fe^{\cdots}$ diejenigen angegeben, die dem H_3PO_4-Gehalt der vorgelegten Phosphatlösung entsprechen, weil das gefundene Volumen der Eisenlösung gerade für die vollständige Abscheidung der angewandten Phosphat-Ionen nötig ist. Den in 10,00 ml unverdünnter Phosphatlösung enthaltenen 104,1 mg H_3PO_4 entsprechen also 59,3 mg $Fe^{\cdots}$. Als „berechnete" Werte sind die in dem gefundenen Volumen der Eisenlösung nach der gravimetrischen Analyse errechneten Werte für Eisen eingesetzt. Die erste Analyse sei zur Erläuterung der Arbeitsweise ausführlich beschrieben.

Titrationen mit Eisen(III)-chlorid-Lösung.

1. 10,00 ml Phosphatlösung wurden mit 1 ml Rhodanlösung und 100 ml Wasser vermischt und auf etwa 35° erwärmt; unter fortwährendem gutem Umschütteln wurde die unter a) beschriebene Eisen(III)-chlorid-Lösung nicht zu schnell zufließen gelassen. Durch gelegentliches Einstellen des Titriergefäßes in mäßig warmes Wasser wird die Temperatur der Lösung immer auf 30–40° erhalten, aber nicht erheblich höher. Zunächst erscheint die $FePO_4$-Fällung fast rein weiß, weiterhin gelbgrünlich-weiß und gegen das Titrationsende, wenn die Eisenrhodanidfärbung beim Umschütteln schon etwas langsam verschwindet, hellchamois-weiß. Jetzt wird vorsichtig weiter titriert; bei zu raschem Arbeiten oder bei mangelhaftem Umschütteln kann die rote Rhodanidfärbung von dem feinflockigen Niederschlag adsorbiert werden. Die Titration ist beendet, wenn die chamois-weiße Färbung durch einen bis zwei Tropfen der Eisenlösung einen rötlichgelben Farbton annimmt, der im auffallenden Licht zwar nicht sehr ausgeprägt, aber genügend deutlich erscheint. Zweckmäßig verteilt man gegen Ende der Titration die gesamte Flüssigkeit je zur Hälfte in zwei gleich dimensionierte Reagensgläser von passender Größe, beendet in dem einen durch vielleicht noch einen bis drei Tropfen Eisenlösung die Titration und vergleicht die Farbänderung mit der Färbung des noch nicht völlig zu Ende titrierten anderen Flüssigkeitsteils. So erkennt man schon mit einem Tropfen überschüssiger Eisenlösung den Farbumschlag, besonders auch, wenn man den Inhalt der nebeneinander gehaltenen Gläser von oben betrachtet. Verbraucht wurden 8,98 ml $FeCl_3$-Lösung; hierin ber. 60,1 mg Fe; gef. 59,3 mg Fe.

2. Angewandt 5,00 ml Phosphatlösung, 50 ml Wasser, 0,5 ml Rhodanidlösung. Verbraucht 4,50 ml $FeCl_3$-Lösung; hierin ber. 30,1 mg Fe; gef. 29,6 mg Fe.

3. Angewandt 2,00 ml Phosphatlösung; verbraucht 1,81 ml $FeCl_3$-Lösung. Ber. 12,1 mg Fe; gef. 11,9 mg Fe.

Für die folgenden Analysen 4–6 wurden 33,33 ml der für 1–3 benutzten Eisenlösung auf 100 ml aufgefüllt ohne weiteren Salzsäurezusatz; diese Lösung enthielt also 22,3 mg Fe in 10,00 ml.

4. Angewandt 10,00 ml Phosphatlösung; verbraucht 27,10 ml verdünnte $FeCl_3$-Lösung. Ber. 60,4 mg Fe; gef. 59,3 mg Fe.

5. Angewandt 5,00 ml Phosphatlösung; verbraucht 13,52 ml verdünnte $FeCl_3$-Lösung. Ber. 30,2 mg Fe; gef. 29,6 mg Fe.

6. Angewandt 2,00 ml Phosphatlösung; verbraucht 5,41 ml verdünnte $FeCl_3$-Lösung. Ber. 12,1 mg Fe; gef. 11,9 mg Fe.

Titrationen mit Eisen(III)-alaun-Lösung.

Diese geschahen genau wie mit der Eisenchloridlösung, nur wurden hier 20 Volumprozente der vorgelegten unverdünnten Phosphatlösung an Rhodanidlösung angewandt, da bei nur 10% der Farbumschlag etwas unsicher war.

7. Angewandt 10,00 ml Phosphatlösung; verbraucht 21,25 ml Eisen(III)-alaun-Lösung. Ber. 59,5 mg Fe; gef. 59,3 mg Fe.

8. Angewandt 5,00 ml Phosphatlösung; verbraucht 10,65 ml Eisen(III)-alaun-Lösung. Ber. 29,8 mg Fe; gef. 29,6 mg Fe.

9. Angewandt 2,00 ml Phosphatlösung; verbraucht 4,28 ml Eisen(III)-alaun-Lösung. Ber. 12,0 mg Fe; gef. 11,9 mg Fe.

Eisen-Bestimmung im Metall.

509 mg fein geraspeltes Eisen wurden in Salzsäure gelöst und mit etwas mehr als der berechneten Menge Salpetersäure oxydiert; zwecks Entfernung der Hauptmenge freier Säure wurde auf ein kleines Volum eingedampft, mit Wasser auf-

genommen, vom Ungelösten abgesaugt und gründlich nachgewaschen, unter gutem Umschütteln mit 1–2%iger Ammoniaklösung versetzt, bis die Lösung rotbraun, aber noch fast klar war; dann fügte man 1,4 ml 25%ige Salzsäure zu und füllte die wieder hellgelbe Lösung auf 100 ml auf. Nach gravimetrischer Bestimmung enthielt sie 48,5 mg Fe in 10 ml. Mit dieser Eisenlösung wurden folgende drei Analysen genau wie mit der vorhin erwähnten Eisenchloridlösung ausgeführt.

10. Angewandt 5,00 ml Phosphatlösung; verbraucht 6,30 ml Eisenlösung. Ber. 30,6 mg Fe; gef. 29,7 mg Fe.

11. Angewandt 5,00 ml Phosphatlösung; verbraucht 6,28 ml Eisenlösung. Ber. 30,5 mg Fe; gef. 29,7 mg Fe.

12. Angewandt 10,00 ml Phosphatlösung; verbraucht 12,55 ml Eisenlösung. Ber. 60,9 mg Fe; gef. 59,3 mg Fe.

Wie man sieht, liegen bei allen Analysen die gefundenen Werte ein wenig unter den berechneten, wie es ja auch sein muß.

Phosphattitration des Nickel-Ions.

Rührt man eine annähernd neutrale Nickellösung in überschüssige, im kochenden Wasserbad erhitzte Diammoniumhydrogenphosphatlösung ein (auf ein Atom Nickel sollen mindestens zwei Moleküle Phosphorsäure kommen), erhält man eine blaßgrüne, größtenteils amorphe, teilweise auch krystallinische Fällung, die sich nur langsam und unvollkommen absetzt und sich schwierig auswaschen läßt. Geschieht die gleiche Umsetzung in der Kälte, und läßt man die Flüssigkeit nach kurzem Mischen ruhig stehen, scheidet sich allmählich, innerhalb von etwa 2 Stunden, ein hellgrüner Niederschlag aus, der bei 100facher Vergrößerung aus unregelmäßig begrenzten Blättchen und kurzen Stäbchen besteht, die meist zu größeren, kreuz- und sternförmigen Gebilden verwachsen sind. Wird aber das kalte Lösungsgemisch sofort etwa 5 Minuten lang mit einem Glasstab gut gerührt, scheidet sich das Nickelphosphat als sehr feiner, in der Flüssigkeit fast weiß erscheinender Niederschlag aus, der bei 600facher Vergrößerung ähnliche Krystallformen wie der vorgenannte erkennen läßt. Die klaren Filtrate von diesen Fällungen waren praktisch nickelfrei. Demnach lagen die Voraussetzungen für eine Phosphattitration des Nickels durch Resttitration vor; ihre exakte Durchführung scheiterte aber daran, daß die Fällungen nicht genügend einheitliche Zusammensetzung aufwiesen. Die durch Ausrühren in der Kälte rasch erhaltene Nickelfällung, die für die zeitbeschränkte Titrationsanalyse allein in Betracht kam, erwies sich als eine Mischung von etwas normalem Nickelphosphat und viel Ammoniumnickelphosphat von der Zusammensetzung $NH_4NiPO_4 \cdot 6\,H_2O$.

Zwecks Abscheidung des Nickels als normales Phosphat wurde nun statt Diammoniumhydrogenphosphat das entsprechende Di*natrium*salz benutzt und damit konnte die Phosphattitration des Nickels durchgeführt werden. Zur vollständigen und raschen Abscheidung des Nickels muß die annähernd neutrale Nickellösung (p_H etwa 3 oder höher) zu einer mit etwas *Natrium*acetat versetzten, im Wasserbad erhitzten Dinatriumhydrogenphosphat-

lösung gerührt und das Erhitzen im kochenden Wasserbad noch je nach Menge der Nickellösung etwa 8–12 Minuten fortgesetzt werden. Die Phosphatlösung soll in solchem Überschuß angewandt werden, daß der ihr entsprechende H_3PO_4-Gehalt mindestens das Sechsfache des Nickels beträgt. Im Filtrat vom Nickelniederschlag wird dann der Phosphatüberschuß nach Zusatz von Essigsäure und viel Ammoniumacetat in bekannter Weise mit Zinkchloridlösung zurücktitriert.

Zu den nachstehend aufgeführten Analysen diente eine Nickelnitratlösung mit 83,8 mg Ni in 10,00 ml; die unten genannte „verdünnte" Nickellösung wurde durch Auffüllen von 33,33 ml der erstgenannten auf 100 ml hergestellt. Der Gehalt der Dinatriumhydrogenphosphatlösung entsprach 200 mg H_3PO_4 in 10,00 ml; die Zinklösung enthielt 198,8 mg Zn in 10,00 ml, was 298,0 mg H_3PO_4 entspricht. Diese Werte wurden gravimetrisch ermittelt. Die Natriumacetatlösung war kaltgesättigt. Die erste Analyse wird ausführlich beschrieben.

1. 30,00 ml Dinatriumhydrogenphosphatlösung und 1 ml Natriumacetatlösung wurden im kochenden Wasserbad erhitzt und 10,00 ml Nickellösung zugemischt. Das Erhitzen im Wasserbad wurde unter öfterem Umrühren noch 10 Minuten fortgesetzt. Dann wurde heiß durch einen Jenaer Glasfiltertiegel 1 G 3 abgesaugt und sechsmal mit je etwa 3 ml heißem Wasser nachgewaschen. Absaugen und Waschen dauerten gut 15 Minuten. Die in einem vorher austarierten großen Reagensglas aufgefangenen klaren Filtrate umfaßten etwa 60 ml und wogen 60 g. Nun wurden 10 Volumprozente, also 6 ml 50%ige Essigsäure und 20 Volumprozente, also 12 ml 50%ige Ammoniumacetatlösung, zugemischt und in bekannter Weise kochend heiß mit Zinkchloridlösung zurücktitriert. Verbraucht wurden 17,02 ml, die 507,2 mg H_3PO_4 entsprechen, also von Nickel verbraucht 600,0 — 507,2 = 92,8 mg H_3PO_4. Nach der Formel $Ni_3(PO_4)_2$ des normalen Nickelphosphats entsprechen die 92,8 mg H_3PO_4 einer Nickelmenge von 83,4 mg. Gravimetrischer Wert 83,8 mg. Die nach der Titration vom Ammoniumzinkphosphat klar abgegossene Lösung gab mit Dimethylglyoximlösung innerhalb einer halben Stunde so gut wie keinen, nach Übersättigen mit Ammoniak in der gleichen Zeit einen ganz geringen Niederschlag von Glyoximnickel. Analysendauer etwa eine Stunde.

2. Angewandt 20,00 ml Na-Phosphatlösung, 1 ml Natriumacetatlösung, 8,00 ml Nickellösung. Verbraucht 10,93 ml $ZnCl_2$-Lösung, entsprechend 325,7 mg H_3PO_4. Dies ergibt 66,7 mg Ni. Gravimetrisch 67,0 mg.

3. Angewandt 10,00 ml Na-Phosphatlösung, 0,5 ml Natriumacetatlösung, 4,00 ml Nickellösung. Verbraucht 5,45 ml $ZnCl_2$-Lösung, was 33,8 mg Ni entspricht. Gravimetrisch 33,5 mg.

4. Angewandt 10,00 ml Na-phosphatlösung, 0,5 ml Natriumacetatlösung, 12,00 ml verdünnte Nickellösung. Verbraucht 5,46 ml $ZnCl_2$-Lösung, was 33,5 mg Ni entspricht. Gravimetrisch 33,5 mg.

5. Angewandt 20,00 ml Na-phosphatlösung, 1 ml Natriumacetatlösung, 20,00 ml verdünnte Nickellösung. Verbraucht 11,36 ml $ZnCl_2$-Lösung, entsprechend 55,2 mg Ni. Gravimetrisch 55,9 mg Ni.

Die nach der Formel $Ni_3(PO_4)_2$ auf Grund des Verhältnisses $3Ni : 2PO_4$ errechneten Werte für Nickel stimmen also mit den gravimetrischen genügend überein; dagegen zeigt das gefällte, zuletzt mehrmals mit Methanol gewaschene, erst an der Luft, dann im evakuierten Blaugel-Exsiccator stets

bei etwa 20° getrocknete, hellgrüne Nickelphosphat keine ganz konstante Zusammensetzung. Vier aus verschiedenen Fällungen stammende Phosphate ergaben a) 34,04% Ni, 39,07% PO_4, 25,95% Glühverlust; b) 34,11% Ni, 39,65% PO_4; c) 34,95% Ni, 40,26% PO_4, 25,08% Glühverlust; d) 34,09% Ni, 39,80% PO_4, 25,82% Glühverlust. Die Werte liegen nahe der Formel $Ni_3(PO_4)_2 \cdot 7\,H_2O$ (nach älteren Angaben $8\,H_2O$), die 35,74% Ni, 38,56% PO_4 und 25,58% Glühverlust fordert. Die gefundenen Zahlen sind für Nickel etwas zu niedrig, für PO_4 etwas zu hoch; vielleicht enthält die Fällung eine kleine Menge $NiHPO_4$. In der in etwas größerer Menge hergestellten Fällung d) wurden 0,2%Na festgestellt; da aber die amorphe und sehr feinflockige Fällung schwer restlos auszuwaschen ist, dürfte dieser geringe Natriumgehalt kaum durch gebildetes Natriumnickelphosphat verursacht sein.

Das Nickelphosphat verliert rund 5 Mol H_2O bis 140°, das sechste Mol bis 300° und das letzte erst bei gelindem Glühen in einer Porzellanschale. Das entwässerte Salz ist gelbbraun.

Phosphattitration des Kupfer(II)-Ions.

Diese bot ähnliche und noch größere Schwierigkeiten als die des Nickels. Bei Zugabe einer nahezu neutralen Kupferlösung zu einer Diammoniumhydrogenphosphatlösung in der Kälte entsteht eine blaue, amorphe Fällung, die sich schwierig auswäschen läßt und deren schwankende Zusammensetzung kein einfaches Verhältnis von PO_4 zu Cu ergibt. Fällt man heiß im kochenden Wasserbad und setzt unter gutem Rühren das Erhitzen noch mindestens eine Viertelstunde fort, geht die anfänglich blaue Fällung allmählich in eine grüne über und es entsteht ein sich rasch absetzender, stumpfgrüner Niederschlag, der bei 600facher Vergrößerung körnig-krystallinische, dem heiß gefällten Bariumsulfat sehr ähnliche Formen zeigt und vielleicht mit dem von F. EPHRAIM und ROSSETTI[1] erhaltenen krystallinischen, basischen Kupferphosphat identisch ist. Auch bei diesem Grünphosphat schwankten die Analysenwerte für Cu zwischen 47,5 und 51%, für PO_4 lagen sie konstanter zwischen 38,8 und 39,1%. Die Verbindung enthielt trotz besten Auswaschens immer deutliche Mengen Ammonium-Ion.

Fällt man bei Gegenwart von etwa 5% freier Essigsäure und etwas Ammoniumacetat im kochenden Wasserbad und setzt das Erhitzen darin noch 5–10 Minuten fort, erhält man einen hellblauen, krystallinischen Niederschlag, der bei 600facher Vergrößerung aus dünnen, kurzen Stäbchen besteht, die aber fast alle zu kugeligen Aggregaten zusammengelagert sind, welch letztere durch die zahlreich aus ihnen herausragenden Stäbchen die Form von Stechäpfeln zeigen. Auch diese Fällung zeigte schwankende Zusammensetzung und enthielt gleichfalls deutliche Mengen Ammoniak.

[1] Helv. chim. Acta **12**, 1025–33 (1929). Die Originalabhandlung war dem Verfasser nicht zugänglich; das sehr dürftige Referat im Chem. Zbl. **101**, I, 2708 (1930), gibt keine Herstellung an.

Um das Entstehen von Ammoniumverbindungen im Niederschlag auszuschließen, wurde auch für die Kupfertitration Dinatriumhydrogenphosphat angewandt. Dieses Salz verhält sich bei der Fällung anders als Diammoniumhydrogenphosphat. Das eingangs erwähnte Grünphosphat von der Struktur des heiß gefällten Bariumsulfats bildete sich überhaupt nicht und die stechapfelähnlichen Formen des Blauphosphats nur schwierig. Dagegen war die Zusammensetzung der Kupferphosphat-Fällungen wenigstens annähernd konstant, wenn die in größerem Überschuß angewandte, schwach essigsaure und mit etwas Natriumacetat versetzte Dinatriumhydrogenphosphat-Lösung im kochenden Wasserbad mit der annähernd neutralen Kupferlösung gefällt und das Kochen noch einige Minuten fortgesetzt wurde. Bei nicht zu kleinen Mengen und etwas längerem Kochen werden die bereits erwähnten stechapfelähnlichen Formen des Blauphosphats teilweise erhalten, bei kürzerem Kochen und geringen Lösungsmengen ist die blaue Fällung größtenteils amorph. Bei Anwendung von Kupfersulfat gaben die Analysen verschiedener Fällungen 36,45% Cu und 49,04% PO_4, 36,30% Cu und 49,22% PO_4, 36,16% Cu und 48,95% PO_4. Mit Kupfernitratlösung wurden in den Fällungen erhalten 36,61% Cu und 48,96% PO_4, 36,45% Cu und 49,15% PO_4. Das Verhältnis Cu : PO_4 ist also im Mittel 36,4 : 49,1; auf einen PO_4-Rest kommen also 1,11 Atome Cu. Man darf daraus schließen, daß die Fällung ein Gemisch aus viel $CuHPO_4$ und etwas $Cu_3(PO_4)_2$ darstellt. Berechnet man aus dem durch die Titration gefundenen PO_4-Verbrauch den zugehörigen Kupfergehalt nach der Proportion PO_4 : Cu = 1 : 1, stimmten diese Kupferwerte mit den gravimetrisch gefundenen aber so befriedigend überein, daß Verfasser das Verfahren trotz seiner unsicheren theoretischen Grundlage glaubt aufnehmen zu dürfen.

Die Natriumphosphatlösung soll in solchem Überschuß angewandt werden, daß der ihr entsprechende H_3PO_4-Gehalt mindestens das Achtfache des Kupfers beträgt; der Gehalt an freier Essigsäure in der Gesamtflüssigkeit sei 1,5–2%; bei erheblich höherem Gehalt bleibt die Fällung unvollständig. Unter den genannten Bedingungen gibt das Filtrat vom Kupferphosphat mit H_2S nur eine schwach bräunliche Färbung und das Waschwasser überhaupt keine Reaktion.

Zur Anwendung kamen eine Kupfersulfatlösung mit 60,7 mg und eine Kupfernitratlösung mit 52,7 mg Cu in 10,00 ml; die Natriumphosphatlösung entsprach 198,8 mg H_3PO_4 und die Zinkchloridlösung für die Rücktitration enthielt 200,8 mg Zn, entsprechend 301 mg H_3PO_4, in 10,00 ml, alles nach Gewichtsanalyse. Die Natriumacetatlösung war kaltgesättigt, die Essigsäure 50%ig. Die erste, ausführlich beschriebene Analyse wird das Verfahren erläutern.

Analysen. 1. 20,00 ml Dinatriumhydrogenphosphat-Lösung, 1 ml 50%ige Essigsäure und 1 ml Natriumacetatlösung wurden im kochenden Wasserbad erhitzt, mit 8,00 ml Kupfersulfatlösung verrührt und noch 10 Minuten weiter unter gelegent-

lichem Umrühren erhitzt. Man saugt heiß durch ein kleines Papierfilter und wäscht sechsmal mit je etwa 3 ml heißem Wasser rationell nach; ein siebentes Waschwasser gibt dann fast keine Molybdänreaktion auf Phosphorsäure mehr. Absaugen und Waschen gehen ganz schnell. Die Filtrate werden in einem roh tarierten großen Reagensglas aufgefangen; ihr Gewicht betrug 47 g, ungefähr ebenso vielen ml entsprechend. Da sie bereits 1 ml Essigsäure enthielten, wurden nur noch 3,7 ml dieser Säure und 10 ml 50%ige Ammoniumacetatlösung zugesetzt, etwas mehr als bei früheren Titrationen, da noch kein Ammoniumsalz in der Flüssigkeit vorhanden war. Die Titration der vom Kupfer nicht gebundenen Phosphat-Ionen geschah dann in gewohnter Weise mit der Zinklösung im kochenden Wasserbad. Verbraucht wurden 10,78 ml $ZnCl_2$-Lösung, entsprechend 324,5 mg H_3PO_4, also wurden für Cu verbraucht 397,6 — 324,5 = 73,1 mg H_3PO_4. Für das Verhältnis PO_4:Cu = 1:1 errechnet 47,4 mg Cu; gravimetrischer Wert 48,6 mg. Analysendauer etwa $^3/_4$ Stunden.

2. Angewandt 10,00 ml Na-phosphatlösung, 0,5 ml Essigsäure, 0,5 ml Na-acetat, 4,00 ml $CuSO_4$-Lösung. Verbraucht 5,38 ml $ZnCl_2$-Lösung, entsprechend 23,9 mg Cu. Gravimetrisch 24,3 mg.

3. Angewandt 30,00 ml Na-phosphatlösung, 1,3 ml Essigsäure, 1 ml Na-acetatlösung, 10,00 ml $CuSO_4$-Lösung. Verbraucht 16,71 ml $ZnCl_2$-Lösung, entsprechend 60,6 mg Cu. Gravimetrisch 60,7 mg.

Zu den Analysen 4 und 5 wurden 33,33 ml $CuSO_4$-Lösung auf 100 ml aufgefüllt.

4. Angewandt 20,00 ml Na-phosphatlösung, 1,3 ml Essigsäure, 1 ml Na-acetatlösung, 20,00 ml verdünnte $CuSO_4$-Lösung. Verbraucht 11,1 ml $ZnCl_2$-Lösung, entsprechend 41,2 mg Cu. Gravimetrisch 40,5 mg.

5. Angewandt 10,00 ml Na-phosphatlösung, 0,7 ml Essigsäure, 0,5 ml Na-acetatlösung, 10,00 ml verdünnte $CuSO_4$-Lösung. Verbraucht 5,58 ml $ZnCl_2$-Lösung, entsprechend 20,00 mg Cu. Gravimetrisch 20,2 mg.

6. Angewandt 20,00 ml Na-phosphatlösung, 1 ml Essigsäure, 1 ml Na-acetatlösung, 8,00 ml $Cu(NO_3)_2$-Lösung. Verbraucht 11,06 ml $ZnCl_2$-Lösung, entsprechend 41,9 mg Cu. Gravimetrisch 42,2 mg.

7. Angewandt 10,00 ml Na-phosphatlösung, 0,5 ml Essigsäure, 0,5 ml Na-acetatlösung, 4,00 ml $Cu(NO_3)_2$-Lösung. Verbraucht 5,54 ml $ZnCl_2$-Lösung, entsprechend 20,8 mg Cu. Gravimetrisch 21,1 mg.

Phosphattitration des Zinn(II)-Ions.

Gibt man eine möglichst schwach salzsaure Zinn(II)-chlorid-Lösung zu stark im Überschuß vorgelegter Diammoniumhydrogenphosphat-Lösung, bildet sich ein feiner, beim Schütteln nur wenig sich zusammenballender, weißer Niederschlag, der sich nur langsam und unvollständig absetzt, gleichgültig, ob kalt oder heiß gefällt wurde, und der bei 600facher Vergrößerung noch keine krystallinische Struktur erkennen läßt. Bei diesen Eigenschaften des ausgefällten Zinn(II)-phosphats[1], $Sn_3(PO_4)_2$, ist eine direkte Phosphattitration nicht möglich, wohl aber eine Resttitration. Da die Fällung sich nur schwierig auswaschen läßt und dabei auch Phosphorsäure unter teilweiser Bildung von basischem Phosphat verliert, wurde hier in ganz ähnlicher Weise wie bei der Phosphattitration des Aluminium-Ions[2] gearbeitet. Dabei wurden zufriedenstellende Ergebnisse erzielt.

[1] Vgl. JABLCZYNSKI, K. u. W. WIECHOWSKI: Z. anorg. Chem. **152**, 207 (1926).
[2] Diese Z. **128**, 102 (1948).

Die Herstellung einer wenig freie Säure enthaltenden Zinn(II)-chlorid-Lösung geschah folgendermaßen: 2,6 g Zinnfeile wurden unter Zugabe eines Stückchens Platinblech in 6 ml 37%iger Salzsäure im kochenden Wasserbad rasch, aber nicht vollständig gelöst, die Lösung wurde mit ausgekochtem, unter CO_2 erkaltetem Wasser verdünnt, abgegossen und mit ebensolchem Wasser auf 200 g verdünnt. Die zur Aufnahme der Lösung dienende Flasche war mit CO_2 gefüllt; bei jeder Entnahme von Lösung wurde die Flasche mit dem Kohlensäure-Apparat verbunden. Unter solchen Umständen war die verdünnte, nur wenig freie Salzsäure enthaltende Zinn(II)-chlorid-Lösung noch nach 5 Tagen klar. Nach Gewichtsanalyse enthielt sie 107,2 mg Sn in 10,00 ml.

Die angewandte Phosphatlösung enthielt 209,5 mg H_3PO_4 und die zur Rücktitration benutzte Zinkchloridlösung 200,6 mg Zn, entsprechend 300,7 mg H_3PO_4, beides nach gravimetrischer Bestimmung in 10 ml. Das erste der nachstehend aufgeführten Analysenbeispiele sei zur Erläuterung der Arbeitsweise ausführlich beschrieben.

Analysen. 1. Zu einer in einem trocknen Reagensglas hergestellten Mischung von 10,00 ml Phosphatlösung und 2,00 ml 50%iger Ammoniumacetatlösung wurden 10,00 ml der Zinn(II)-Lösung gegeben, etwa eine halbe Minute mäßig umgeschüttelt – heftiges Schütteln vermeide man – und sofort oder doch sehr bald durch einen dichten Filtriertiegel (Verf. hat 1 G 4, Jena, benutzt) mittelst eines trocknen Vorstoßes in ein trocknes Reagensglas abgesaugt. Nach etwa 20 Sekunden langem Absaugen schließt man das Vacuum; hält es gut, ist nach etwa 5–7 Minuten der weitaus größte Teil der Flüssigkeit abgelaufen und der Filtrierrückstand bereits breiig geworden. Jetzt hebt man das Vakuum auf, entnimmt 10,00 ml des klaren Filtrats, setzt 1 ml 50%iger Ammoniumacetatlösung und 0,9–1,2 ml 50%ige Essigsäure hinzu und titriert heiß mit der Zinkchloridlösung den vom Zinn nicht verbrauchten Überschuß an Phosphat-Ionen zurück. Verbraucht wurden 2,27 ml Zinklösung, demnach, wenn das wahre Volumen des ausgeschiedenen Zinn(II)-phosphats als vernachlässigbar klein angesehen wird, für die 22,00 ml Gesamtfiltrat 4,99 ml Zinklösung, die 150,0 mg H_3PO_4 entsprechen. Von den Zinn(II)-Ionen wurden also 209,5 — 150,0 = 59,5 mg H_3PO_4 verbraucht, entsprechend 108,1 mg Sn statt gravimetrisch 107,2 mg. Die Analyse dauerte etwa 30–40 Minuten.

2. Genaue Wiederholung von 1. Verbraucht 2,29 ml Zinklösung, entsprechend 105,4 mg Sn.

3. Wie 1., jedoch unter Fortlassung der 2 ml Ammoniumacetatlösung zur Phosphatlösung vor der Fällung. Dafür wurden zu den für die Rücktitration gebrauchten 10,00 ml Filtrat 2 ml Ammoniumacetatlösung gegeben. Verbrauch 2,50 ml Zinklösung, insgesamt also 5,00 ml, was 107,6 mg Sn entspricht.

Bringt also der Säuregehalt der Zinn(II)-Lösung die Säurestufe der vorgelegten Phosphatlösung nicht über die des primären Phosphats, ist der Zusatz von Ammoniumacetat nicht unbedingt nötig; fehlt es, erhält man aber selbst durch den 1 G 4-Filtriertiegel mitunter trübe Filtrate, so daß sich der Zusatz dieses Salzes doch empfiehlt.

4. u. 5. Zwei gleichartige Bestimmungen mit 5,00 ml Phosphat-, 2,00 ml Ammoniumacetat- und 5,00 ml Zinn(II)-Lösung. Zur Rücktitration benutzt 5,00 ml Filtrat. Verbraucht beide Male 1,03 ml Zinklösung, entsprechend 53,6 mg Sn. Gravimetrisch 53,6 mg.

Bei zwei Bestimmungen wurden die erhaltenen Zinnphosphate analysiert. Während das Absaugen noch ziemlich rasch vor sich ging, gestaltete sich das Auswaschen an der Pumpe sehr langwierig, was wohl auf eine Beschaffenheitsänderung des Phosphats durch teilweisen Übergang in basisches Salz während des Waschens zurückzuführen ist. Nachdem die Molybdänreaktion des Waschwassers ziemlich verschwunden war, wurde noch dreimal Alkohol durch den Filterrückstand gesaugt, erst bei 70° und dann noch bei 110° getrocknet. In einem Fall wurden 65,8% Sn und 31,0% PO_4, im zweiten 65,7% Sn und 31,3% PO_4 gefunden, während die berechneten Werte für $Sn_3(PO_4)_2$ sind 65,21% Sn und 34,79% PO_4.

ZinnIV-Lösungen sind aus bekannten Gründen durch Phosphattitration nicht bestimmbar.

Phosphattitration des Wismut-Ions.

Diese ist mit hinreichender Genauigkeit direkt durchführbar und beruht auf der Tatsache, daß normales Wismutphosphat, $BiPO_4$, aus heißer, freie Salpetersäure enthaltender Wismutlösung durch Diammoniumhydrogenphosphat-Lösung quantitativ gefällt wird, daß aber, entgegen anderen Literaturangaben[1], diese Fällung als Phosphat schon durch eine dem Wismutgehalt äquivalente Menge Phosphatlösung *vollständig* geschieht, wenn die *Wismutlösung nicht viel über 2% freie Salpetersäure und in 10 ml nicht erheblich über 50 mg Bi enthält.* Natürlich muß hier die Phosphatlösung aus der Bürette zu der in einem Reagensglas von passender Größe genau abgemessenen, im kochenden Wasserbad erhitzten Wismutlösung fließen, nicht etwa umgekehrt. Die entstehende Fällung von Wismutphosphat wird rasch krystallinisch und setzt dann gut ab. Solange man vom Endpunkt der Titration noch einigermaßen entfernt ist, erscheint die Fällungsflüssigkeit zwar nicht ganz klar, aber die durch jeden Tropfen Phosphatlösung erzeugte Trübungswolke ist so intensiv, daß sie auch in der wenig geklärten Lösung gut zu sehen ist. Kurz vor dem Titrationsende, wenn noch etwa vier oder drei Tropfen Phosphatlösung fehlen, klärt sich die Lösung nach dem Umrühren aber sehr gut, und der Äquivalenzpunkt ist scharf durch *einen* Tropfen Phosphatlösung festzulegen. Durch die Einwirkung der freien Salpetersäure auf das Phenol der Phosphatlösung in der Wärme färbt sich die Titrationsflüssigkeit gelb; dies stört aber die Beobachtung nicht im geringsten. Die Titration dauert etwa 20 Minuten.

Saugt man nach beendeter Titration die Lösung vom Phosphat-Niederschlag ab, übersättigt das Filtrat mit Ammoniak und setzt zur dunkelgelben Lösung Schwefelammonium, ist keine Farbänderung feststellbar; das Filtrat ist also wismutfrei. Wäscht man das abgesaugte Wismutphosphat bis zum Verschwinden der Salpetersäurereaktion mit Diphenylamin-Schwefel-

[1] Vgl. Chemiker-Fachausschuß des Metall und Erz. e. V., Analyse der Metalle, Bd. 1, S. 385. Springer-Verlag, Berlin 1942.

säure im Waschwasser, schlämmt das Wismutphosphat mit Wasser an und gibt die Suspension zu Diphenylamin-Schwefelsäure, erhält man noch deutliche Blaufärbung, um so intensiver, je konzentrierter die gefällte Wismutlösung an Bi-Ion war. Völlig vermeidbar ist also die Abscheidung von basischem Nitrat nicht, aber bei dem empfohlenen Gehalt von nicht viel über 50 mg Bi in 10 ml so gering, daß die Genauigkeit der Bestimmung nicht notleidet.

In salzsaurer Wismutlösung ist die Titration nicht durchführbar. Um einer Abscheidung von größeren Mengen basischem Chlorid vorzubeugen, darf die Lösung nicht weniger als 2,5% freie Salzsäure enthalten; wegen der leichten Löslichkeit von Wismutphosphat in Salzsäure tritt dann aber keine Fällung mehr ein.

Die für die Versuche benutzte Wismutlösung wurde hergestellt durch Anreiben von 7,5 g Bismutum subnitricum mit ebenso viel Wasser, Zusatz von 6,0 ml 65%iger Salpetersäure, wodurch in wenigen Minuten eine klare Lösung mit einem Gehalt von rund 7% freier Säure entstand, und Auffüllen auf 250 ml mit 2%iger Salpetersäure. Die erhaltene Flüssigkeit hatte nach gravimetrischer Bestimmung 212,8 mg Bi in 10,00 ml. Beim Erhitzen im kochenden Wasserbad schied sie allmählich eine kleine Menge basisches Salz aus, nach dem Verdünnen mit dem gleichen Volumen 2%iger Salpetersäure blieb sie heiß klar. Die zur Titration gebrauchte Phosphatlösung entsprach nach gravimetrischer Bestimmung 209,5 mg H_3PO_4 in 10,00 ml.

Bei der Einfachheit der Arbeitsweise sind nach den bereits geschehenen Angaben weitere Erläuterungen zu den nachstehend aufgeführten Analysenbeispielen unnötig.

1. Mischung aus 5,00 ml Wismutlösung und 5 ml 2%iger Salpetersäure. Verbrauch 2,34 ml Phosphatlösung mit 49,0 mg H_3PO_4, entsprechend 104,6 mg Bi. Gravimetrisch 106,4 mg Bi.

2. Je 5,00 ml Wismutlösung und der Reihe nach verdünnt mit 8, 15, 25 und 50 ml 2%iger Salpetersäure. In gleicher Folge verbraucht 2,35, 2,37, 2,37 und 2,38 ml Phosphatlösung mit 49,2, 49,7, 49,7 und 49,9 mg H_3PO_4. Dies entspricht in gleicher Reihe 105,0 105,9, 105,9 und 106,3 mg Bi. Gravimetrisch 106,4 mg Bi.

3. 10,00 ml Wismutlösung verdünnt mit 30 ml 2%iger Salpetersäure. Verbrauch 4,76 ml Phosphatlösung mit 99,7 mg H_3PO_4, entsprechend 212,7 mg Bi. Gravimetrisch 212,8 mg Bi.

Die nur wenig verdünnte Wismutlösung ergibt also etwas zu niedrige Werte; ab dreifacher Verdünnung, entsprechend einem Bi-Gehalt von 53 mg und darunter; in 10 ml stimmen die Werte gut.

Das Arbeiten in einer ziemlich viel freie Salpetersäure enthaltenden Lösung erlaubt die Wismuttitration auch bei Gegenwart größerer Mengen fast aller übrigen Metalle. Hauptsächlich wurden diesbezügliche Versuche bei Anwesenheit von Blei ausgeführt. 3,35 g Bleinitrat wurden in 50 ml 2%iger Salpetersäure gelöst; diese Lösung enthielt also rund 420 mg Pb in 10 ml. Von dieser Lösung wurden wachsende Mengen der zu titrierenden Wismutlösung zugesetzt. Nachstehend einige Ergebnisse:

1. 5,00 ml Bi-Lösung, 15 ml 2%ige Salpetersäure, 0,50 ml Bleilösung. Verbraucht 2,37 ml Phosphatlösung, entsprechend 105,9 mg Bi.

2. Wie 1., jedoch 2 ml Bleilösung. Verbraucht 2,39 ml Phosphatlösung, entsprechend 106,8 mg Bi.

3. Wie 1., jedoch 3 ml Bleilösung. Verbraucht 2,38 ml Phosphatlösung, entsprechend 106,3 mg Bi.

Die ermittelten Wismutwerte stimmen also mit dem gravimetrischen von 106,4 mg auch dann noch gut überein, wenn der Bleigehalt in der zu bestimmenden Lösung den Wismutgehalt beträchtlich übersteigt.

4. Wie 1., jedoch 6 ml Bleilösung. Hier verlief die Titration bis zu einem Verbrauch von fast 2,4 ml Phosphatlösung ganz normal. Aber darüber hinaus erzeugten weitere Tropfen Phosphatlösung beim Einfallen in die ruhige klare Titrationsflüssigkeit noch ganz schwache, beim Bewegen gleich und ohne Niederschlagsbildung verschwindende Trübungen, die offenbar daher rührten, daß die verhältnismäßig konzentrierte Phosphatlösung in der ebenfalls ziemlich konzentrierten Bleilösung lokal eine kleine Menge Bleiphosphat bildete, das erst beim Verteilen in mehr Titrationslösung durch deren Säuregehalt wieder gelöst wurde. Nimmt man zum Verdünnen der Wismutlösung nicht nur 15, sondern 40 ml 2%ige Salpetersäure, wird auch bei diesem hohen Bleigehalt noch ein richtiger Wert für Wismut (106,9 mg) erhalten.

Die bei einigen normal verlaufenen Titrationen erhaltenen Niederschläge von Wismutphosphat wurden vereinigt, gut gewaschen, erst bei gelinder Wärme an der Luft, dann im evakuierten Silicagel-Exsiccator getrocknet und schließlich noch eine Stunde auf 110–120° erwärmt, durch welch letztere Operation aber nur noch eine ganz winzige Gewichtsabnahme erzielt wurde. Das so gewonnene Phosphat wurde analysiert und als $BiPO_4$ bestätigt.

0,1728 g Sbst.: 0,1465 g Bi_2S_3, 0,0621 g $Mg_2P_2O_7$.
$BiPO_4$. Ber. Bi 68,76 PO_4 31,24.
Gef. Bi 68,74 PO_4 30,67.

Infolge des geringen Gehalts an basischem Nitrat im Phosphat ist der PO_4-Gehalt etwas zu niedrig; auf die Wismutbestimmung hat dieser Umstand keinen Einfluß, da Wismutphosphat und basisches Nitrat fast gleichen Wismutgehalt besitzen.

Phosphattitration des Quecksilber(I)-Ions.

Dieses Ion ist in ganz ähnlicher Weise wie das Wismut-Ion durch Zugabe der eingestellten Diammoniumhydrogenphosphat-Lösung zu der zu bestimmenden Quecksilber(I)-Lösung direkt titrierbar, jedoch ist das dabei gebildete Quecksilber(I)-phosphat, Hg_3PO_4, auch in sehr verdünnter Salpetersäure leicht löslich. Die Titration kann sowohl kalt als auch heiß geschehen; bei kalter Titration wird das ausgeschiedene Quecksilber(I)-phosphat sofort gröber krystallinisch und setzt rasch ab, jedoch erscheinen die durch die einzelnen Tropfen Phosphatlösung erzeugten Niederschläge wegen ihrer dichteren Beschaffenheit verhältnismäßig schwach. Daher ist das Titrationsende mitunter schlecht erkennbar, da auch bei kalter Fällung trotz guten Rührens eine schwach opalisierende Trübung in der Flüssigkeit gelegentlich bestehen bleibt. Bei heißer Titration wird der Niederschlag viel feiner und setzt langsamer ab; hingegen ist die vom einzelnen Tropfen Phosphatlösung in der

heißen Quecksilberlösung erzeugte Trübungswolke sehr intensiv und auch in der trüben Flüssigkeit gut erkennbar. Gegen Ende der Titration klärt sich die Lösung so weit, daß der Äquivalenzpunkt durch *einen* Tropfen einer ziemlich verdünnt angewandten Phosphatlösung festzulegen ist.

Die für die meisten Phosphattitrationen benutzte, rund 0,2 Mol Diammoniumhydrogenphosphat in 1 Liter enthaltende Phosphatlösung ist für die Titration des Quecksilber(I)-Ions zu konzentriert. Der letzte noch nötige Tropfen dieser starken Phosphatlösung erzeugt noch eine intensive, auch in etwas opalisierend getrübter Flüssigkeit gut wahrnehmbare Fällung; der nächste, überschüssige Tropfen bewirkt in der heißen Titrationslösung beim Absinken eine schwache, trübe Schliere und ebenso auch noch weitere Tropfen Phosphatlösung. Mit der starken Trübungswolke des letzten, noch nötigen Tropfens Phosphatlösung in der heißen Flüssigkeit können diese trüben Schlieren zwar kaum verwechselt werden; wird aber die starke Phosphatlösung mit dem dreifachen Volumen Wasser verdünnt, so daß sie also nur etwa 0,05 Mol H_3PO_4 in einem Liter entspricht, fällt die geschilderte Bildung schwacher weißlicher Schlieren durch überschüssige Phosphatlösung fort, so weit wenigstens, daß solche in der nicht absolut klaren Flüssigkeit nicht mehr erkennbar sind. Bei Titration in der Kälte zeigen sich diese Trübungsschlieren nicht; sie sind auf die nicht unmerkliche Löslichkeit des Quecksilber(I)-phosphats in der schwach sauren Titrationsflüssigkeit zurückzuführen.

Um nun einerseits starke Trübungswolken, wie sie in der heißen Quecksilberlösung sich bilden, zu erzielen, andererseits die immerhin störenden Nachtrübungen zu vermeiden, hat es Verfasser für am zweckmäßigsten befunden, die etwa 0,05 Mol Diammoniumhydrogenphosphat in einem Liter enthaltende Phosphatlösung zu der auf 60–70° gehaltenen Quecksilber(I)-Lösung unter Umrühren zutropfen zu lassen. Zuerst entsteht ein dichter, gelblicher Niederschlag, der beim Umrühren rasch krystallinisch und weiß wird. Sind etwa 80% der nötigen Phosphatlösung zugeflossen, tritt bei gutem Rühren genügende und kurz vor dem Titrationsende nahezu völlige Klärung ein. Kennt man den ungefähren Verbrauch an Phosphatlösung, kann man deren Hauptmenge unter Rühren rasch zugeben. Die Titration dauert etwa 20–30 Minuten; enthält aber die Quecksilberlösung erheblich weniger als 50 mg $Hg^{\cdot}$ in 10 ml, klärt sie sich ziemlich langsam und die Bestimmung dauert länger.

Als Quecksilber(I)-Lösung wurde die praktisch fast allein in Betracht kommende Lösung von $Hg_2(NO_3)_2$ benutzt. 7,0 g $Hg_2(NO_3)_2 \cdot 2\,H_2O$ wurden gepulvert, mit 30 ml Wasser, dem 0,3 ml 25%ige Salpetersäure zugesetzt worden waren, allmählich angerieben und gelöst; die Lösung wurde von geringem Rückstand abgesaugt und auf 250 ml aufgefüllt. Die auch heiß klar bleibende Lösung enthielt nach gravimetrischer Bestimmung 198,2 mg Hg in 10,00 ml und kein zweiwertiges Quecksilber; ihre Säurestufe war rund 2. Stärker salpetersaure Lösungen werden erst mit Natriumcarbonat vor-

sichtig abgestumpft bis zur eben beginnenden graustichig, gelblichweißen Opalescenz und damit auf den gleichen Stufenwert gebracht. Die Phosphatlösung entsprach 52,4 mg H_3PO_4 in 10,00 ml.

Beleganalysen. 1. Angewandt 5,00 ml Hg-Lösung, verbraucht 3,10 ml Phosphatlösung mit $3{,}10 \cdot 5{,}24$ mg = 16,2 mg H_3PO_4, entsprechend 99,5 mg Hg. Gravimetrisch 99,1 mg Hg.

2. Angewandt 5,00 ml Hg-Lösung + 10 ml Wasser. Verbraucht 3,09 ml Phosphat-Lösung, entsprechend 99,4 mg Hg.

3. Angewandt 5,00 ml Hg-Lösung + 20 ml Wasser. Verbraucht 3,1 ml Phosphatlösung, entsprechend 99,5 mg Hg.

4. Angewandt 2,00 ml Hg-Lösung + 5 ml Wasser. Verbraucht 1,23 ml Phosphatlösung, entsprechend 39,6 mg Hg. Gravimetrisch 39,6 mg Hg.

5. Angewandt 10,00 ml Hg-Lösung, kein Wasserzusatz. Verbraucht 6,18 ml Phosphatlösung, entsprechend 198,9 mg Hg. Gravimetrisch 198,2 mg.

6. Angewandt 15,00 ml Hg-Lösung, kein Wasserzusatz. Verbraucht 9,28 ml Phosphatlösung, entsprechend 298,8 mg Hg. Gravimetrisch 297,3 mg.

Das Filtrat vom Quecksilber(I)-phosphat gab mit H_2S deutliche, beim Stehen sich zu dunklen Flocken verdichtende Braunfärbung; das Salz ist also in der schwach sauren Fällungsflüssigkeit merklich löslich. Die weiteren Waschwässer reagierten nicht mehr mit H_2S. Wäscht man das Phosphat bis zum Verschwinden der Blaufärbung des Waschwassers mit Diphenylamin-Schwefelsäure, prüft dann mit dem gleichen Reagens die wäßrige Suspension des gewaschenen Phosphats, bleibt auch bei diesem die Blaufärbung aus; ein basisches Nitrat wird also bei der Titration nicht abgeschieden.

Die vereinigten Phosphatfällungen einiger Titrationen wurden nach gutem Auswaschen erst an der Luft, dann bei 105–110° getrocknet und durch die Analyse als Hg_3PO_4 bestätigt.

0,2699 g Sbst.: 0,2706 g HgS, 0,0426 g $Mg_2P_2O_7$.
Hg_3PO_4 Ber. Hg 86,37%, PO_4 13,63%
Gef. Hg 86,45%, PO_4 13,78%.

Die kalt erhaltene Fällung zeigt schon bei 100facher Vergrößerung spießige, in den verschiedensten Richtungen miteinander verwachsene und dann zu flechtwerkartigen Gebilden zusammengelagerte Kryställchen; bei heißer Fällung sind diese Formen erst bei 600facher Vergrößerung deutlich erkennbar.

Phosphattitration des Quecksilber(II)-Ions.

Auch dieses ist sowohl kalt als auch heiß direkt titrierbar, wobei es als krystallinisches, leicht absetzbares Quecksilber(II)-phosphat, $Hg_3(PO_4)_2$, abgeschieden wird. Wegen nicht unmerklicher Löslichkeit dieses Salzes in der schwach sauren Titrationsflüssigkeit treten bei Anwendung stärkerer Phosphatlösungen ebenfalls geringe Nachtrübungen nach dem Titrationsende auf, hier namentlich bei kalter Titration, so daß wieder die nur 0,05 Mol in einem Liter enthaltende Phosphatlösung benutzt wurde. Bei von vornherein ziem-

lich verdünnten Hg(II)-Lösungen bleibt beim Titrieren mit der 0,05 molaren Diammoniumhydrogenphosphatlösung gegen Schluß oft ein schwacher Trübungsschleier in der Lösung bestehen. Dadurch sind die durch die letzten Tropfen Phosphatlösung erzeugten, sofort krystallinisch werdenden und dadurch ziemlich schwachen Trübungswölkchen schwer erkennbar; ersetzt man das Ammoniumsalz durch *Dinatriumhydrogenphosphat* in der gleichen Lösungskonzentration, wird die störende Trübung so gut wie völlig vermieden; das Titrationsende ist durch *einen* Tropfen der Natriumphosphatlösung feststellbar. Viel unter 40 mg Hg(II)-Ionen in 10 ml soll die zu bestimmende Lösung nicht haben, da sonst zu niedrige Werte herauskommen. Demnach ergibt sich folgende Arbeitsweise.

Die zu prüfende, genau abgemessene Quecksilber(II)-Lösung von nicht viel unter 40 mg Quecksilber in 10 ml wird in einem passend dimensionierten Reagensglas im Wasserbad erhitzt und die eingestellte, etwa 0,05 Mol in einem Liter enthaltende Dinatriumphosphatlösung zutropfen gelassen. Es entsteht ein starker, flockiger, weißer Niederschlag, der sich beim Umrühren leicht zusammenballt, rasch absinkt und gute Klärung gibt, so daß zunächst ziemlich rasches Titrieren möglich ist. Kennt man den ungefähren Verbrauch an Phosphatlösung, kann man deren Hauptmenge gleich auf einmal nicht zu rasch zugeben. Allmählich wird der Niederschlag krystallinisch, und die dann ebenfalls krystallinisch werdenden Trübungen durch die letzten Tropfen Phosphatlösung sind ziemlich schwach, aber in der gut geklärten Lösung leicht sichtbar. Etwas störend wirkt am Schluß ein auf der Flüssigkeitsoberfläche sich mitunter hartnäckig haltendes Krystallhäutchen. Mit dem Glasstab ist es kaum zu beseitigen, aber durch wenige Tropfen Amylalkohol zerteilbar. Titrationsdauer etwa 20 Minuten.

Die Versuche wurden auch hier mit Nitrat gemäß folgenden Angaben durchgeführt. 5,3 g Quecksilber wurden in 10 ml warmer, 65%iger Salpetersäure gelöst; die Lösung wurde auf dem Wasserbad zwecks möglichster Entfernung des Säureüberschusses weitgehend eingedampft und die nach Erkalten fast sirupöse Flüssigkeit mit einprozentiger Salpetersäure allmählich zu klarer Lösung verrührt, die mit etwas Wasser auf etwa 50 ml verdünnt wurde. Dann wurde allmählich unter Umschütteln so viel 5%ige Natriumcarbonatlösung zugegeben, daß eine deutliche orangefarbige Trübung bestehen blieb, die dann mit etwa 25 ml einprozentiger Salpetersäure wieder beseitigt wurde. Hierauf wurde die Lösung zu 250 ml ergänzt. Sie blieb auch beim Erhitzen im kochenden Wasserbad klar; ihr gravimetrisch festgestellter Gehalt betrug 212,7 mg Hg in 10,00 ml. Der gleichfalls gewichtsanalytisch ermittelte Gehalt der Dinatriumhydrogenphosphatlösung entsprach 51,4 mg H_3PO_4 in 10,00 ml.

Beleganalysen. 1. Angewandt 5,00 ml Hg-Lösung; verbraucht 6,66 ml Phosphatlösung mit $6{,}66 \cdot 5{,}14 = 34{,}2$ mg H_3PO_4, entsprechend 105,1 mg Hg. Gravimetrischer Wert 106,4 mg Hg.

2. Angewandt je 5,00 ml Hg-Lösung und der Reihe nach verdünnt mit 5, 10, 20, 40, 50 ml Wasser. Verbraucht in gleicher Folge 6,68, 6,68, 6,66, 6,54 und 6,32 ml Phosphatlösung, entsprechend 105,4, 105,4, 105,1, 103,2 und 99,8 mg Hg. Gravimetrischer Wert 106,4 mg. Erhebliche Verdünnung unter 40 mg Hg in 10 ml gibt also zu kleine Werte.

3. Angewandt 10,00 ml Hg-Lösung und 20 ml Wasser; verbraucht 13,36 ml Phosphatlösung, entsprechend 210,9 mg Hg. Gravimetrischer Wert 212,7 mg.

4. Angewandt 20,00 ml Hg-Lösung, unverdünnt; verbraucht 26,71 ml Phosphatlösung, entsprechend 421,5 mg Hg. Gravimetrischer Wert 425,4 mg.

Das Filtrat vom Quecksilber(II)-phosphat gibt schwache, aber deutliche, das nachfolgende Waschwasser fast keine Reaktion mit Schwefelwasserstoff. Wie bei Quecksilber(I)-phosphat wurde auch hier kein basisches Nitrat im Niederschlag festgestellt.

Analyse des in verdünnter Salzsäure leicht löslichen $Hg_3(PO_4)_2$:
0,2729 g Sbst.: 0,2404 g HgS, 0,0761 g $Mg_2P_2O_7$.
$Hg_3(PO_4)_2$ Ber. Hg 76,01%, PO_4 23,99%
Gef. Hg 75,95%, PO_4 23,80%.

Die bei heißer Titration erhaltene Fällung des Quecksilber(II)-phosphats besteht aus bei 100facher Vergrößerung deutlichen, meist zu Bündeln verwachsenen Blättchen und Stäbchen; bei kalter Fällung sind die Blättchen etwas undeutlicher, aber meist zu sehr charakteristischen, plump aussehenden Kreuzen verwachsen, deren Form an die Wegekreuze früherer Jahrhunderte erinnert.

Quecksilber(II)-chlorid-Lösung kann nach dem beschriebenen Verfahren nicht titriert werden, was bei der geringen Neigung dieser Verbindung zur Bildung von Ionen, insbesondere zur Bildung von $Hg^{\cdot\cdot}$, vorauszusehen war. Eine kaltgesättigte Dinatriumhydrogenphosphatlösung gibt zwar mit 5%iger Quecksilber(II)-chlorid-Lösung eine gelbe Fällung, verdünntere Lösungen beider Stoffe sind aber klar mischbar. Dagegen gibt eine 0,05 molare Diammoniumphosphatlösung auch in verdünnteren Quecksilber(II)-chlorid-Lösungen eine fast weiße, bei 70° sich gut absetzende Fällung, die, nach dem Waschen und Trocknen, in 10%iger Salzsäure, namentlich bei mäßigem Erwärmen, ziemlich leicht löslich ist und durch Natronlauge unter Ammoniakentwicklung zersetzt wird. Der Körper war praktisch frei von Phosphorsäure (0,6% PO_4); seine Bildung kann also nicht zur Grundlage einer Phosphattitration gemacht werden. Da er auch beträchtliche Mengen Chlor enthielt, steht er dem Quecksilber(II)-amidochlorid jedenfalls sehr nahe.

Phosphattitration des Titanyl-Ions.

Das durch Umsetzung einer möglichst schwach mineralsauren Titanylsulfatlösung mit überschüssiger Diammoniumhydrogenphosphat-Lösung, auch bei Gegenwart von viel Essigsäure, sich quantitativ abscheidende Titanylphosphat bildet, wie aus der Gewichtsanalyse bekannt, selbst bei Fällung, in der Siedehitze einen sehr feinflockigen Niederschlag, der sich nur sehr

langsam und unvollkommen absetzt. Daher ist eine direkte Phosphattitration nicht möglich; die Methode der Rücktitration gab aber recht befriedigende Resultate. Wegen Filtrationsschwierigkeiten, namentlich beim Auswaschen, wurde auf dieses ganz verzichtet und die Rücktitration in einem Teil des ohne Volumänderung erhaltenen Filtrats in ähnlicher Weise wie früher bei Aluminium vorgenommen. Jedoch konnte das Titanylphosphat praktisch nicht im Filtertiegel abgesaugt werden; anfänglich kamen trübe Filtrate und bald trat Verstopfung der Filterporen ein. Die Benutzung von Papierfiltern hat sich als am zweckmäßigsten erwiesen.

Zur Anwendung kam eine geklärte, etwa 1% freie Schwefelsäure enthaltende Titanylsulfatlösung mit 83,8 mg TiO_2 in 10,00 ml. Die Phosphatlösung enthielt 209,5 mg H_3PO_4, die zur Rücktitration benutzte Zinkchloridlösung 198,8 mg Zn, entsprechend 298 mg H_3PO_4, in 10,00 ml. Diese Gehalte wurden alle gravimetrisch festgestellt. Das erste der angegebenen Analysenbeispiele sei ausführlicher beschrieben.

Analysen. 1. 10,00 ml Phosphatlösung wurden mit 2,00 ml einer Mischung aus 1 Vol. 50%iger Ammoniumacetatlösung und 3 Vol. 50%iger Essigsäure versetzt, 10,00 ml Titanylsufatlösung zugegeben und das Ganze in einem gut verstopften Reagensglas einige Male ohne Heftigkeit umgeschüttelt. Nach noch drei bis fünf Minuten langem Stehen gibt man die Flüssigkeit durch ein Schnellfilter – es soll etwa die Hälfte Flüssigkeit auf einmal aufnehmen können – und sorgt durch Bedecken des Trichters und genügenden Abschluß des Auffanggefäßes dafür, daß keine Verdunstungsverluste eintreten, die Konzentrationsverhältnisse der Fällungsflüssigkeit also ungeändert bleiben. Bleibt das Ablaufrohr des Trichters gefüllt, ist in etwa 10–12 Minuten der allergrößte Teil der Flüssigkeit klar filtriert. 10,00 ml des Filtrats werden mit 1,8 ml 50%iger Ammoniumacetatlösung und noch 0,2 ml 50%iger Essigsäure vermischt und in bekannter Weise mit Zinklösung heiß zurücktitriert. Verbraucht wurden 1,63 ml $ZnCl_2$-Lösung, also für die 10,00 + 2,00 + 10,00 = 22,00 ml Gesamtflüssigkeit 3,59 ml $ZnCl_2$-Lösung, wenn wieder das wahre Volumen der ausgefällten 168 mg Titanylphosphat als vernachlässigbar klein angenommen wird. Dem Gesamtverbrauch an Zinklösung entsprechen 107,0 mg H_3PO_4, demnach sind von den Titanyl-Ionen 209,5 — 107,0 = 102,5 mg H_3PO_4 verbraucht worden, die nach der Formel des Titanylphosphats, $(TiO)HPO_4$, 83,6 mg TiO_2 entsprechen. Gravimetrisch 83,8 mg.

2. Wie 1., vom Filtrat 15,00 ml mit Zusatz von 2,8 ml Ammoniumacetatlösung und 0,3 ml Essigsäure. Verbraucht 2,46 ml $ZnCl_2$-Lösung, also für 22,00 ml Flüssigkeit 3,58 ml, entsprechend 106,7 mg H_3PO_4. Dies ergibt 83,8 mg TiO_2.

3. Angewandt 20,00 ml Phosphatlösung, 2,00 ml der unter 1. genannten Ammoniumacetat/Essigsäure-Mischung, 10,00 ml Titanyllösung. Vom klaren Filtrat 20,00 ml, dazu 3,8 ml Ammoniumacetatlösung und 0,7 ml Essigsäure. Verbraucht 6,62 ml $ZnCl_2$-Lösung, also insgesamt 10,59 ml; dies entspricht 84,3 mg TiO_2.

4. Angewandt 30,00 ml Phosphatlösung, 4,00 ml Ammoniumacetat/Essigsäure-Mischung, 20,00 ml Titanyllösung. Vom Filtrat 40,00 ml, dazu 7 ml Ammoniumacetatlösung und 1,5 ml Essigsäure. Verbraucht 10,5 ml $ZnCl_2$-Lösung, insgesamt also 14,18 ml; hieraus berechnet 168 mg TiO_2. Gravimetrisch 167,6 mg.

5. Angewandt 5,00 ml Phosphatlösung, 1,00 ml Ammoniumacetat/Essigsäure-Mischung, 3,00 ml Titanyllösung. Vom Filtrat 5,00 ml, dazu 1 ml Ammoniumacetatlösung, keine weitere Essigsäure. Verbrauch 0,59 ml $ZnCl_2$-Lösung, demnach insgesamt 1,04 ml, woraus 25,3 mg TiO_2 sich ergeben. Gravimetrisch 24,1 mg.

Die Abscheidung des Titanylphosphats bei Gegenwart von etwas größeren Mengen Essigsäure erlaubt die Durchführung der Bestimmung auch in Anwesenheit einiger anderer Metalle, deren Phosphate sich in essigsaurer Lösung nicht bilden, auch nicht bei 100° während der Rücktitration. Dazu gehören z. B. Magnesium, auch Calcium in kleinen Mengen, Kobalt, Nickel u. a., aber nicht die häufigsten Begleiter des Titans, nämlich Aluminium und Eisen. Zwar kann man nach geschehener Fällung einer Aluminium und Eisen enthaltenden Titanyllösung durch die Phosphatlösung durch Zusatz von so viel Salpetersäure, daß die Flüssigkeit etwa 5% freie Salpetersäure enthält, das mitgefällte Aluminium- und Eisenphosphat, sowohl des zwei- wie des dreiwertigen Eisens, rasch in Lösung bringen, während das Titanylphosphat durch die Salpetersäure fast nicht gelöst wird (Salzsäure und Schwefelsäure wirken bedeutend stärker lösend), aber für die Rücktitration müßte die freie Mineralsäure wieder neutralisiert werden, was ein Ausfallen der gelösten Aluminium- und Eisenphosphate bewirken und damit die Ermittlung nur der an die Titanyl-Ionen gebundenen Phosphorsäure unmöglich machen würde. Es wurden daher einige Versuche angestellt, die Rücktitration in salpetersaurer Lösung mittels Wismutlösung statt Zinkchloridlösung vorzunehmen gemäß dem Seite 52 beschriebenen Verfahren. Je 20–50 ml der 2% freie Salpetersäure und in 10,00 ml 45 mg Bi enthaltenden Lösung wurden vorgelegt und ein Teil des salpetersauren Filtrats vom Titanylphosphat aus der Bürette zugegeben, bis keine Trübungswölkchen mehr auftraten. Es ergaben sich aber ganz unmögliche Resultate, und die Abscheidung des Wismutphosphats erfolgte in Flocken, die sich schlecht absetzten. Die Untersuchung ergab, daß durch die in der salpetersauren Phosphatlösung enthaltenen anderen Salze des Aluminiums und Eisens größere Mengen Wismut als basisches Salz abgeschieden wurden. Eine so starke Vermehrung des Gehalts an Salpetersäure in der Phosphat- oder in der Wismutlösung, um diese Ausscheidungen zu vermeiden, war aber nicht möglich, weil dann die Bildung des Wismutphosphats nicht mehr nach stöchiometrischen Verhältnissen der Reaktionsteilnehmer erfolgt.

Anschließend seien noch einige bei der wichtigen Titration des Phosphat-Ions mit Zinkchloridlösung gemachte Erfahrungen wiedergegeben.

Da Ammoniumzinkphosphat nur in *heißer*, stark verdünnter Essigsäure praktisch unlöslich ist, beim Abkühlen aber sehr merklich sich löst, muß die zu titrierende Lösung im Reagensglas ständig ganz von kochendem Wasser umgeben sein. Das sehr wichtige Rühren geschieht zweckmäßig mit einem Glasstab, dessen in die Flüssigkeit tauchendes Ende mit einem mehrere cm langen Gummischlauchstück überzogen ist; dadurch wird eine störende Trübung des Glases fast ganz vermieden. Man rühre in recht ruhigem Zeitmaß langsam kreisend und auf und ab; bei heftigem, regellosem Rühren beladen sich die Niederschlagsteilchen mit Luft und setzen sich schwieriger ab, steigen auch oft wieder hoch. Namentlich am Titrationsende

muß sorgfältig, aber immer recht ruhig, gerührt werden, um Übersättigungserscheinungen vorzubeugen, die einen Mehrverbrauch an Zinklösung bewirken können. Auf der Oberfläche der Flüssigkeit scheidet sich meist eine zusammenhängende schwache Decke von feinen Niederschlagsteilchen ab, die am Titrationsschluß stört. Ein durch diese Decke fallender Tropfen Zinklösung wirbelt solche Teilchen in die klare Lösung hinunter, was u. U. als ein Trübungswölkchen aufgefaßt werden kann, obwohl dieses anders aussieht. Mit dem Gummischlauchende des Glasstabs lassen sich diese Teilchen aus der Lösung heraus an der flüssigkeitsfreien Glaswand hochziehen. In Ausnahmefällen klärt sich die Flüssigkeit auch gegen Ende der Titration mangelhaft. Dann saugt man sie rasch durch ein kleines Papierfilter, läßt aber die Hauptmenge der gut abgesetzten Fällung im Reagensglas zurück und gibt das klare Filtrat wieder hinzu. Nach erneutem Erhitzen wird die Titration dann beendet. Die Essigsäurekonzentration in der Titrationsflüssigkeit hat nicht die ihr in der ersten Abhandlung[1] zugeschriebene Bedeutung, wenn das Rühren sorgfältig geschieht. Zweckmäßig hält man sie in den Grenzen von nur 7–12 Volumprozent 50%iger Säure der zu titrierenden Lösung. 15% ist, wenn nur wenig Zinklösung verbraucht wird, schon etwas hoch.

Mit der vorliegenden Arbeit sind nunmehr für alle wichtigeren Metalle, die für Phosphattitration überhaupt in Frage kommen, Verfahren bekanntgegeben. Für Eisen(II)- und Silber-Ion wurden Versuche gar nicht angestellt, da für diese Ionen gute, rasch, einfach und mit billigen Chemikalien ausführbare Titrationen längst bekannt sind, für die zeitraubenderen und schwierigeren Phosphattitrationen also gar kein Bedürfnis besteht. Noch einige seltene Metalle, wie Lithium, Beryllium, Zirkonium, dürften der Methode zugänglich sein, Verfasser wird aber wegen der für exakte wissenschaftliche Forschung zu ungünstigen Zeitumstände sich nicht länger damit befassen können.

[1] Diese Z. **126**, 404 (1944).

Dr. Hugo Krause, (13a) Aschaffenburg, Gabelsbergerstr. 12.

Aus dem Institut für Lebensmitteltechnologie München.

Über die Erfassung flüchtiger Stoffe aus Naturprodukten durch Extraktion und Destillation*.

Von

Alfons Patschky und Friedrich Kiermeier.

Mit 1 Textabbildung.

(Eingegangen am 31. Oktober 1944.)

Sieht man von der Gewinnung verschiedener Aromastoffe durch Enfleurage (Adsorption der flüchtigen Bestandteile von Blüten an Schweinefett) ab, so geschieht deren Abtrennung vorwiegend durch Extraktion mit Äther, Petroläther und Pentan und schließlich durch Abtreiben des Lösungsmittels durch Erwärmen, so daß zum Schluß eine an Duftstoffen konzentrierte Lösung erhalten wird. K. Hennig und H. Villforth[1] versuchten z. B. die Bukettstoffe des Weines mit Pentan zu extrahieren und dann das Lösungsmittel abzudampfen, wobei sie aus 360 l Wein einen Rückstand von 50 g erhielten. Bei Erdbeeren und Himbeeren führten A. Coppens und L. Hoejenbos[2] die Aromabestimmung durch Ausziehen des Saftes mit Äther aus. Die ätherische Lösung wurde durch Einengen konzentriert; sie erhielten aus 590 kg Erdbeeren 1,4 kg Öl. W. Kröner und H. Wegner[3] erhielten durch Wasserdampfdestillation und Extraktion des Destillates mit Äther und nach dessen Abdampfen aus 100 kg Kartoffeln ein betäubend riechendes Öl in einer Menge von 0,6 bis 1 g. Solche Literaturstellen ließen sich beliebig vermehren.

Wir stießen auf dieses Problem, als es galt, qualitative Unterschiede zwischen einer Marmelade aus gefrorenem Pulp und einem mit schwefliger Säure behandelten nachzuweisen. Obwohl sich auf Grund der Sinnenprüfung ganz beachtliche Unterschiede herausstellten, ergaben sich keine quantitativen Verschiedenheiten bei den Bestimmungen. Die Werte für Wasser, Zucker, Asche, Pektin und Vitamin C waren innerhalb der Versuchsfehler gleich. Die Destillation nach Micko mit nachfolgender Oxydation des Destillates mittels Bichromat-Schwefelsäure[4], die Bestimmung der Ester und der Säuren ergab keine Unterschiede, obwohl das aus dem gefrorenen Pulp her-

* Für die Durchführung der Versuche sei Frl. Hadulla auch an dieser Stelle bestens gedankt.

[1] Vorratspfl. u. Lebensm.Forsch. **5**, 181, 313, (1942).

[2] Rec. Trav. chim. Pays-Bas **1939**, 58, 675, 680.

[3] Naturwissensch. **30**, 586 (1942).

[4] Kiermeier, F.: Z. Unters. Lebensm. **81**, 203 (1941).

gestellte Produkt das natürliche Aroma bestechend frisch enthielt. Es lohnte sich, diesem Problem nachzugehen, da es ja nicht nur von wirtschaftlicher, sondern auch von physiologischer Bedeutung[1] ist, denn bei gleicher kalorischer Zusammensetzung verdient dasjenige Produkt den Vorzug, welches auf Grund seiner ansprechenden Eigenschaften einen höheren Sättigungswert ergibt.

Beim Durcharbeiten obiger Angaben und auf Grund früherer Erfahrungen bei der Isolierung von Ranzigkeitsprodukten kamen wir zu der Überzeugung, daß die Abtrennung der Aromastoffe unvollständig sein muß, wobei hierfür nicht die Extraktion, sondern die Destillation verantwortlich zu machen ist.

Nach den allgemeinen Regeln der Destillation kann man damit rechnen, daß Substanzen, deren Siedepunkte sich um 10° unterscheiden, sich gerade noch mit einiger Schärfe voneinander trennen lassen. Wenn gutwirkende Destillationsaufsätze verwendet werden, ist die Trennung bei noch geringeren Siedepunktsdifferenzen möglich. Nach Young-Prahl[2] muß mit drei Möglichkeiten gerechnet werden, bei denen eine Trennung zweier Stoffe nicht durchführbar ist:

1. Zwei Stoffe haben ihren Siedepunkt sehr nahe beisammen.
2. Ein Stoff ist in prozentual geringer Menge vorhanden.
3. Es bilden sich konstantsiedende Gemische.

Für die Gewinnung der Aromastoffe heißt dies, daß zunächst eine Reihe von Aromastoffen nicht erfaßt werden kann, weil ihre Siedepunkte zu nahe bei dem des Extraktionsmittels liegen. Wendet man z. B. Pentan oder Äther an, so muß damit gerechnet werden, daß verschiedene in Lebensmitteln nachgewiesene Stoffe, wie z. B. einige Ameisensäureester und der Methylester der Essigsäure dem Nachweis entgehen können. Das Vorhandensein von konstantsiedenden Gemischen scheidet bei Marmeladen aus, da die Aromastoffe nur in Anteilen von 1% und darunter vorkommen.

Es erhebt sich jetzt die Frage, wie groß können die Verluste sein, die bei der Gewinnung flüchtiger Stoffe durch Extraktion und Destillation eintreten, und welche Folgerungen lassen sich daraus für die Bestimmung des Gehaltes eines Naturstoffes an Aromastoffen ableiten.

1. *Einfluß des Siedepunktes*: Für die gestellte Aufgabe interessierte es nicht, wie sich Gemische hoher Konzentration voneinander trennen lassen, sondern bei allen unseren Versuchen mußten wir die Aromastoffe in Konzentrationen unter 1% anwenden, da diese in Naturprodukten immer nur in verschwindend kleinen Anteilen vorkommen. Zunächst wurde Essigsäure in Pentan aufgelöst und dann das Lösungsmittel abdestilliert. Es ergab sich

[1] Kiermeier, F.: Dtsch. Lebensm. Rdsch. **1944**, 16.

[2] Young, S.: Theorie und Praxis der Destillation, 2. Aufl., S. 2, übersetzt und gekürzt von W. Prahl (1932).

nach wiederholten Versuchen, daß der Verlust etwa 80% betrug, obwohl die Siedepunkte (Essigsäure 118°, Pentan 35°) 83° auseinander liegen. Selbst bei Caprylsäurelösungen in Pentan mit einer Siedepunktdifferenz von 200° traten noch beachtliche Verluste ein. In Tabelle 1 sind die Verluste für 0,1%ige Lösungen sowie die Siedepunkte der reinen Säuren zusammengestellt.

Tabelle 1. *Verluste bei der Abtrennung von Fettsäurelösungen in Pentan vom Lösungsmittel durch Destillation.*

Art der Säuren	Siedepunkt	Verlust in % für 0,1%ige Lösung	Verlust in % für 1%ige Lösung
Essigsäure	118°	87	83
Buttersäure	164°	63	15
Capronsäure	205°	11	6
Caprylsäure	237°	6	4
Essigester	78°	80	85

Wie vorauszusehen war, ist die Größe des Verlustes vom Siedepunkt der Säure abhängig. Man kann voraussagen, daß bei Pentan als Lösungsmittel praktisch bei einem Siedepunkt der Säure von etwa 250° bei 1%igen Lösungen kaum ein Verlust eintritt. In welcher Weise mit abnehmender Konzentration der Verlust zunimmt, läßt sich nicht ohne weiteres vorausbestimmen. Wir kontrollierten diese Versuche auch an Essigester. Schon aus der ersten Zusammenstellung geht hervor, daß man mit großen Verlusten bei fast allen Aromastoffen rechnen muß, denn sie zeichnen sich durch große Flüchtigkeit aus. Bei krystallisierten Substanzen, wie z. B. Vanillin, tritt jedoch keine Abnahme ein.

2. *Einfluß der Destillationsapparatur:* Die Destillation wurde so durchgeführt, wie sie im chemischen Laboratorium allgemein üblich ist. Sie entspricht jedoch nicht den Anforderungen, wie sie von R. G. SCHULTZE und H. STAGE[1] erhoben werden. Es wurde jedoch stets mit derselben Geschwindigkeit gearbeitet, und zwar wurde die Temperatur so eingestellt, daß jede Sekunde 1 Tropfen überging. Aber auch bei Anwendung eines GOLODETZ- oder LINNEMANN-Aufsatzes oder der Destillation unter vermindertem Druck konnten nur teilweise (Anwendung des GOLODETZ-Aufsatzes) bessere Ergebnisse erzielt werden. Eine vollständige Trennung gelang nur bei der Caprylsäure. Bei Essigsäure ging der Verlust auf 50% für 0,1%ige und auf 33% für 1%ige Lösungen zurück. Buttersäure wies einen solchen von 12% bzw. 4% auf, bei Capronsäure war er entsprechend kleiner (8% bzw. 3%). Bei Anwendung der Bodenkolonne nach SCHULTZE-STAGE[2] konnte ein Ge-

[1] Nach einer Privatmitteilung von Prof. SCHULTZE erscheint demnächst eine ausführliche Abhandlung über die Destillation.

[2] Z. Elektrochem. 47, 848 (1941).

misch von Pentan-Essigsäure (0,1%) so gut getrennt werden, daß ein Gesamtverlust von nur 22,2% eintrat. Eine Destillation mit derselben Kolonne, wobei Benzol-Essigsäure (1%) Verwendung fand, zeitigte jedoch ein sehr ungünstiges Ergebnis, so daß nach 85 ml Destillat (vorgelegt 200 ml) schon ein Verlust von 50% eintrat. Ein verlustloses Arbeiten bei einem Pentan-Essigsäuregemisch wäre nach einer brieflichen Mitteilung von Herrn Prof. Schultze durchaus möglich, wenn die Verflüssigung des Pentandampfes durch einen bei 0° betriebenen Intensivkühler vorgenommen wird[1].

3. *Einfluß des Lösungsmittels:* Um eine bessere Übersicht zu gewinnen, wurden auch noch Petroläther und Benzol als Lösungsmittel angewendet. Zwar werden mit Benzol wegen seines hohen Siedepunktes (80°) kaum Aromastoffe extrahiert, viel eher mit dem bei 30–35° siedenden Petroläther; trotzdem war es interessant, den Einfluß des Lösungsmittels auch hiermit zu studieren. Die Verluste lagen, wie vorauszusehen, bei Benzol bedeutend höher, während sie für Petroläther ähnlich wie bei Pentan waren. Mit Extraktionsmitteln wie Chloräthyl wurde nicht gearbeitet, da die Extraktion im großen zu viel Schwierigkeiten wegen des niedrigen Siedepunktes bieten würde. Für ein solches Lösungsmittel kann vorausgesagt werden, daß hierbei die Verluste geringer sein werden.

Von Bedeutung war ferner, wie bei verdünnten Lösungen von 0,1% und 1% die Verteilung der übergehenden Säure ist. Dieser Versuch wurde wieder mit Lösungen von Essigsäure in Pentan durchgeführt. Aus Abb. 1 geht ohne weiteres hervor, daß bei einer 0,1%igen Lösung zwar erst am Schluß die Hauptmenge der Säure verlorengeht, daß aber mit dem übergehenden Lösungsmittel dauernd Aromastoffe mitgerissen werden. Für die praktische Gewinnung des Aromas aus Naturstoffen bedeutet dies, daß sich die Verluste in erster Linie nach der Konzentration der Aromastoffe im Lösungsmittel richten. Wird für die Extraktion viel Lösungsmittel angewendet, um eine erschöpfende Abtrennung zu gewährleisten, so kann der Verlust während der Konzentrierung durch Destillation bedeutend größer werden, als wenn von vornherein auf vollständige Gewinnung bei wesentlich geringerem Extraktionsmittelverbrauch verzichtet wird.

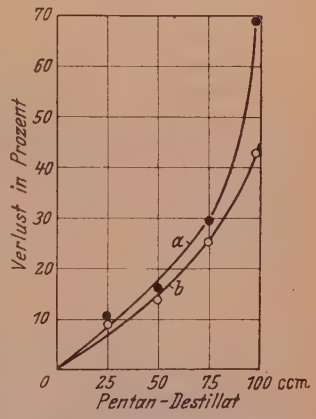


Abb. 1. Der Einfluß der abdestillierten Pentanmenge auf die Höhe des Verlustes an vorgelegter Essigsäure.
a: 0,1%ige Essigsäure-Lösung.
b: 1,0%ige Essigsäure-Lösung.

4. *Einfluß der nichtflüchtigen Bestandteile:* Es könnte bei den vorliegenden Versuchen der Einwand gemacht werden, daß sie nicht ganz den Bedingun-

[1] Herrn Prof. Dr. R. G. Schultze sowie Herrn Dr. Stage, die uns bei den Versuchen behilflich waren, sei auch an dieser Stelle bestens gedankt.

gen bei der Destillation von Extrakten aus Naturstoffen entsprechen, da ja beim Extrahieren der Aromastoffe auch solche Substanzen mit ausgezogen werden, die nicht flüchtig sind und die gegebenenfalls die leichter flüchtigen Stoffe zurückhalten. Wir suchten diese Frage dadurch zu klären, daß wir zu Marmelade oder zu Fett eine bekannte Menge Säure zusetzten und dann extrahierten, oder zuerst die Marmelade mit Pentan ausschüttelten und hierauf in die Lösung eine bestimmte Menge Säure gaben und den Extrakt wie gewöhnlich destillierten. Ein Unterschied zwischen beiden Methoden und den vorigen Feststellungen konnte nicht gefunden werden.

5. *Schlußfolgerungen:* Aus diesen Untersuchungen ergibt sich eindeutig, daß bei der Abtrennung von flüchtigen Stoffen vom Lösungs- bzw. Extraktionsmittel durch Destillation dann mit extrem hohen Verlusten zu rechnen ist, wenn die flüchtigen Stoffe nur in Mengen von 1% und darunter in der Lösung vorhanden sind; selbst wenn die Siedepunktdifferenzen zwischen flüchtigem Stoff und Lösungsmittel 100–150°C betragen, ist nur dann eine befriedigende Trennung zu erreichen, wenn eine gut wirkende Kolonne verwendet wird. Damit erhalten die erzielten Ergebnisse nicht nur Bedeutung für das angeschnittene Problem der Abtrennung der Aromastoffe aus Naturstoffen, sondern für alle Zwecke, bei denen es darauf ankommt, kleine Mengen durch Destillation abzutrennen. Geringe Ausbeuten bei der Darstellung organischer Präparate müssen gegebenenfalls darauf zurückgeführt werden. So konnte z. B. von uns nachgewiesen werden, daß beim Abdestillieren des Äthers aus einer Mischung von 1 ml Acetophenon in 30 ml Äther ein Verlust von 1,4% entsteht, was in Anbetracht der geringen Verluste bei der Darstellung von Acetophenon aus Benzol und Essigsäureanhydrid in Höhe von 15 bis 20% beachtenswert ist[1], wenn die geringe Menge an verwendetem Lösungsmittel berücksichtigt wird. Der Nachweis im Trennungsgang in der organischen Gruppenanalyse nach H. Staudinger[2] auf Grund der Löslichkeitsunterschiede in Wasser und Äther muß unvollkommen sein, wenn bei der Abtrennung der Stoffe, wobei der Äther abdestilliert wird, der gesuchte flüchtige Stoff nur in geringen Anteilen vorhanden ist. Auch bei der Untersuchung von Fett auf Ranzigkeitsprodukte, die erst durch Extraktion aus Lebensmitteln gewonnen werden müssen, wie z. B. bei Vollmilchpulvern, Eiern, Schokolade, Ölsaaten usw. muß diese Feststellung berücksichtigt werden. Schon in einer früheren Arbeit wies F. Kiermeier[3] auf die Unterschiede hin, die sich bei dem Nachweis der Methylketone aus Eidotter ergaben, je nachdem, ob diese durch Wasserdampf oder durch Ätherextraktionen isoliert wurden. Will man das Problem, kleine Mengen flüchtiger Aromastoffe durch Destillation abzutrennen, lösen, so ergibt sich die

[1] Gattermann-Wieland: Die Praxis des organischen Chemikers, 30. Aufl., S. 343 (1943).

[2] Qualitative organische Analyse, 3. Aufl. (1939).

[3] Kiermeier, F. u. R. Heiss: Z. Unters. Lebensm. **76**, 530 (1938).

Frage, wie die Destillationsapparatur beschaffen sein muß, damit dies quantitativ vor sich geht. Hierfür ist es nötig, den Verlauf der Gleichgewichtskurve zu kennen und die für eine bestimmte Zerlegungswirkung erforderliche theoretische Bodenzahl zu ermitteln. Am Beispiel der Destillation von Pentan und Essigsäure (vgl. Abb. 1) errechnet sich das Verhältnis der Dampfdrucke des schwerer siedenden Bestandteils zu dem des leichter siedenden bei derselben Apparatur zu 0,400. Zur Berechnung der Zahl der theoretischen Böden ergibt sich unter der Annahme, daß der Gehalt der Flüssigkeit an Essigsäure anfänglich 1 Mol.-% beträgt und durch Rektifikation auf 10% erhöht werden soll, eine theoretische Bodenzahl von 33. Dies ist aber nur möglich mit einer Apparatur mit großem Füllsatz und bei sehr langsamer Destillationsdauer. Damit entfällt jedoch diese Destillationsweise für alle lebensmittel-chemischen Fragen, denn bereits mit der Apparatur von Stage-Schultze brauchen wir für die Trennung von Pentan-Essigsäure eine Arbeitszeit von 9 Stunden und eine Füllmenge von 250 ml. Bei dieser langen Arbeitszeit muß unbedingt mit Oxydation, Autoxydation, Umesterung usw. gerechnet werden, so daß trotz höherer Ausbeute ein falsches Ergebnis erhalten wird. Für die Abtrennung flüchtiger Stoffe in Konzentrationen unter 1% bleiben dann vornehmlich zwei Wege übrig, nämlich das Ausfällen im Extrakt oder die Adsorption aus dem Extrakt durch geeignete Mittel.

Versuchsteil.

Für alle angestellten Versuche[1] gilt im Prinzip die folgende Arbeitsvorschrift:

Man bringt 1 ml bzw. 0,1 ml der betreffenden Säure in einen 100 ml-Meßkolben und füllt mit Pentan (Benzol, Petroläther) zur Marke auf. Der Gehalt dieser Lösung wird vor der Destillation durch Titration bestimmt. 25 ml der Lösung werden in einen 100 ml-Rundkolben mit Schliff einpipettiert, der bis zum Hals in ein Wasserbad von 38 bis 40° für Pentan (50 bis 60° für Petroläther und 90–96° für Benzol) eingetaucht und mit einem schrägen Liebig-Kühler verbunden wird. Man destilliert so lange, bis am Boden des Kolbens keine Flüssigkeit mehr erkannt werden kann, unbeschadet des beim Abkühlen der Apparatur sich im Kolben kondensierenden Lösungsmittels. Die Dauer der Destillation beträgt etwa $^3/_4$ Stunden, die Geschwindigkeit etwa 1 Tropfen je Sekunde. (Entspricht der normalen Destillationsgeschwindigkeit der gewöhnlichen chemischen Destillation.) Als Vorlage dient ein 200 ml-Erlenmeyer-Kolben, der mit Eis gekühlt wird. Nach Beendigung der Destillation wird der Rundkolben mit einem Korken verschlossen und

[1] Die Auswertung nahm in liebenswürdiger Weise Herr Professor Dr. H. Hausen, München, vor, der die Gleichung (34) nach „Chemieingenieur" Band I, 3. Teil, Akad. Verlagsgesellschaft Leipzig, zugrunde legt. Für seine Mühe möchten wir ihm auch an dieser Stelle herzlich danken.

der Rückstand mit 0,1 n Lauge titriert; Indikator Phenolphthalein. Bei Essigsäure, Butter- und Capronsäure werden vor der Titration 35 ml Wasser zugegeben. Bei Caprylsäure wird direkt mit alkoholischer Lauge titriert.

1. *Einfluß des Siedepunktes:* Die durchgeführten Versuche sollten zunächst über die abdestillierten Mengen bei verschieden hoch siedenden Säuren Aufschluß geben. In Tabelle 2 sind die Ergebnisse auszugsweise zusammengestellt.

Tabelle 2. *Bestimmung des Verlustes an flüchtigen Stoffen bei ihrer Abtrennung durch Destillation.*

Substanz	Ansatz Säure je 25 ml Pentan mg	Wiedergefundener Stoff im Rückstand mg	Verlust %
Essigester	70,5	15,0	79
	70,5	11,9	83
	308,0	46,6	85
	246,5	36,9	85
	246,5	37,8	85
Essigsäure	18,0	3,6	83
	35,4	4,6	87
	35,4	4,8	86
	255,0	54,6	79
	270,0	38,1	86
	284,5	45,0	82
Buttersäure	30,8	11,8	62
	238,0	202,0	15
Capronsäure	32,5	25,1	23
	232,0	219,0	6
Caprylsäure	252,0	243,0	4
Ölsäure	232,0	233,0	0
Stearinsäure	31,2	31,0	0
Vanillin	11,4	11,4	0

Die Bestimmung des Vanillins erfolgte durch Titration mittels 0,1 n Natronlauge.

2. *Einfluß der Destillationsapparatur:* Die vorausgehenden Versuche waren mit einer normalen Apparatur durchgeführt worden.

Die Vakuumdestillation lieferte keine besseren Ergebnisse, so daß sie nicht weiter verwendet wurde.

Verwendung von Aufsätzen.

a) Linnemann-Aufsatz. Es wurde ein Linnemann-Aufsatz mit 3 Kugeln verwendet, von denen $2^1/_4$ Kugeln mit kleinen Glasperlen gefüllt waren. Auch mit ihm stellten sich große Verluste ein, da zu viel Säure in ihm zurückgehalten wurde.

b) Golodetz-Aufsatz. Dieser war bedeutend wirksamer und es gelang bei der Caprylsäure eine vollständige Trennung. Diesen Aufsatz auch für Petrolätherlösungen zu verwenden ist nicht ratsam, da deren schwerer flüchtige Bestandteile durch die große Wirksamkeit des Aufsatzes bei einer Wasserbadtemperatur von 55° nicht mehr übergehen. Höhere Wasserbadtemperaturen (es müßten 70–80° verwendet werden) sind ungeeignet, da sonst ein zu großer Verlust an Substanz auftritt. Im ganzen zeigt sich aber, daß der Golodetz-Aufsatz brauchbar ist, da bei Caprylsäure eine vollständige Trennung erreicht werden konnte, während bei Essigsäure nur noch 30–40% verlorengingen gegenüber 60% ohne Aufsatz.

3. *Einfluß des Lösungsmittels:* In Tabelle 3 sind die Werte für Petroläther (30–50° siedend) und Benzol als Lösungsmittel zusammengestellt.

Tabelle 3.

Einfluß des Lösungsmittels auf die Höhe des Verlustes an flüchtigen Stoffen.

Lösungsmittel	Verlust in %							
	Essigsäure Konzentration		Buttersäure Konzentration		Capronsäure Konzentration		Caprylsäure Konzentration	
	1%	0,1%	1%	0,1%	1%	0,1%	1%	0,1%
Petroläther	81,0	89,5	14,3	48,3	4,6	40,0	4,8	13,6
Benzol . .	98,0	98,0	19,7	60,5	6,0	43,7	4,3	13,0

Da die Ergebnisse für Petroläther die gleichen sind wie für Pentan und die für Benzol weit ungünstiger liegen, wurden die weiteren Versuche mit Pentan als Lösungsmittel durchgeführt.

4. *Einfluß der nichtflüchtigen Bestandteile:* Zu diesem Zweck wurden Versuche mit Lebensmitteln angestellt.

a) 25 g Marmelade wurden 5mal mit je 50 ml Pentan ausgeschüttelt, eine auftretende Emulsion wurde mit ein paar Tropfen Alkohol getrennt und das Pentan abgehebert. Diese Lösung wurde mit einer bestimmten Menge Säure versetzt, worauf man mit dem Golodetz-Aufsatz destillierte. Für Essigsäure wurde hierbei ein Verlust von 50% ermittelt.

Von 1 g Capronsäure konnten durch 5maliges Ausschütteln mit je 50 ml Pentan aus der Marmelade 660 mg Säure ausgezogen werden. Von 41,4 mg Säure im Ansatz ging 1 mg, das sind 2,4%, bei der Destillation mit dem Golodetz-Aufsatz verloren.

b) 2 g Fett, dem vorher eine bestimmte Menge Capronsäure (116,0 mg) zugemischt war, wurden zu 100 ml mit Pentan gelöst, die Lösung wurde der Destillation mit dem Golodetz-Aufsatz unterworfen. Hierbei trat ein Verlust von 8% der vorgelegten Säure ein.

Zusammenfassung.

1. An Modellversuchen mit niederen und mittleren Fettsäuren konnte nachgewiesen werden, daß für die Konzentrierung von Aromastoffen die

Destillation dann nicht geeignet ist, wenn die bis jetzt im Laboratorium verwendeten Kolonnen herangezogen werden und die Stoffe in geringen Anteilen vorkommen, auch wenn die Differenz der Siedepunkte der Stoffe und Lösungsmittel 100–150° beträgt.

2. Bei 0,1 und 1%iger Essigsäure- und Essigesterlösungen in Pentan betrug der Verlust 80–90%, bei Buttersäure 15–60%, bei Capronsäure 6–23% und bei Caprylsäure 4% der angewendeten Mengen.

3. Aus diesem Grunde bedarf eine Reihe von Verfahren und Untersuchungen, die sich mit der Erfassung leichtflüssiger Stoffe aus Extrakten organischer Lösungsmittel befassen, dringend der Nachprüfung.

Dr. Friedrich Kiermeier, (13b) München 54, Pasinger Straße 112, Institut f. Lebensmitteltechnologie.

Rationelle Wortabkürzungen in der analytischen Chemie.

Von

Georg Brauer.

(Eingegangen am 20. November 1947.)

In Heft 1 des 128. Bandes dieser Zeitschrift (S. 82–84) wurde in dankenswerter Weise über die von P. Wulff vorgeschlagenen Abkürzungen berichtet, nachdrücklich hingewiesen auf den von ihrer Anwendung erhofften Gewinn an Klarheit und Exaktheit bei analytischen Versuchsbeschreibungen, jedoch die berechtigten Bedenken ausgesprochen, daß Verwechslungen der von Wulff gewählten Buchstaben (U, X, Y, R, V) mit Elementsymbolen allzu leicht möglich seien.

Es wird daher hier der zusätzliche Vorschlag gemacht, als Abkürzungen kleine Buchstaben zu benutzen, also von dem untersuchten u-System, dem zu ermittelnden x-Stoff oder y-Stoff, einer als Reagens verwendeten r-Lösung und dem Vergleich mit einer v-Lösung zu schreiben. Dies schlösse sich z. B. für x, y gleichzeitig zwanglos dem Gebrauche und der Schreibweise in der Mathematik an. Wünscht man noch eine weitere Hervorhebung der Symbole, so können im Druck leicht auch Kursivzeichen verwendet werden.

Auf jeden Fall müssen alle Bestrebungen dankbar begrüßt werden, die Klarheit und Prägnanz der Veröffentlichungen zu steigern vermögen, besonders wenn sie wie im vorliegenden Falle bei P. Wulff positive Anweisungen mit der belehrenden Kritik verbinden.

Professor Dr. Georg Brauer, (17b) Freiburg i. Br., Albertstr. 21.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagenzien.

Von

Rudolf Klockmann.

Bathmometrie. Einen weitumrissenen, wenn auch nicht in allen Punkten zutreffenden Übersichtsbericht über das Gesamtgebiet der *p_H-Messung* gibt G. Hausdorf[1]. Nach einer kurzen Erläuterung der Grundbegriffe der Wasserstoff-Ionenkonzentration folgt ein Überblick über die elektrometrische und colorimetrische Meßmethodik (Chinhydron-, Wässerstoff-, Antimonelektrode; Indikatorpapiere, -folien, sowie Indikatoren in Verbindung mit verschiedenen Colorimetern), an den sich die Aufzählung von medizinisch-biologischen Einflüssen des p_H-Wertes anschließt. Als über die Grundtatsachen hinausgehend, mag eine speziell den Mediziner interessierende Methode des Verfassers über p_H-Messung *im Blut* mitgeteilt werden, die auf die übliche Haemoven-(Antimon-)nadelelektrode verzichtet und sich als zweckmäßig erwiesen haben soll: man entnimmt der Vene mittels einer mit 1,5 ml gesättigter Kaliumchloridlösung gefüllten 2 ml-Spritze 0,5 ml Blut, mischt Blut und Salzlösung durch Schwenken der Spritze und drückt die Hälfte der Gesamtflüssigkeit (1 ml) in 3 ml wiederum gesättigter und mit Chinhydron versetzter Kaliumchloridlösung. Diese wird mit Toluol überschichtet und in üblicher Weise nach dem Chinhydronverfahren gemessen. – Die erwähnten Unzulänglichkeiten der Arbeit – mehr den physikalisch-chemischen Blickpunkt betreffend – sind dagegen um so mehr zu bedauern, als sie gerade dem Wißbegierigen auf dem p_H-Gebiet, für den die Einführung doch in erster Linie gedacht ist, das Verständnis ungemein erschweren. Zitiert sei eine Stelle: „Da die meisten Indikatoren nur sehr langsam also im Bereiche zweier p_H-Werte umschlagen, sind sie für diesen Zweck (die Titration. R. Kl.) ungeeignet, was jeder von der Phenolphthalein-Titration her kennt, bei der man nie weiß, wann man die Farbe ‚schon' als rot oder rosa anerkennen soll. Aus diesem Grund hat Kolthoff Misch-Indikatoren angegeben, die genau bei einem bestimmten p_H-Wert umschlagen . . . und auf den Tropfen genau zu titrieren gestatten." Auch die Bemerkung, der r_H-Wert stelle „eigentlich nur einen Vorläufer der p_H-Zahl in neuem Gewande" dar, gehört zum Unverstandenen und Unverständlichen dieser Monographie.

Mit gewissen *Mängeln der Indikatorpapiere* (von denen besonders die Lyphanpapiere zur Untersuchung standen) beschäftigt sich eine Mitteilung

[1] Pharmazie **1**, 250 (1946).

von F. Reimers[1]. Es wird erneut auf die Tatsache hingewiesen, daß bei niedriger Pufferkapazität der zu untersuchenden Flüssigkeit auch die besten Sorten versagen müssen. Zugleich wird bewiesen, daß diese Unempfindlichkeit in erster Linie auf eine zu träge Reaktion des vom Papier adsorbierten Indikatorfarbstoffes, weniger auf dessen Eigenpufferung zurückzuführen ist. Im Einklang hiermit lassen auch verschiedene Papiersorten infolge ihres ungleichen Adsorptionsvermögens verschiedene Empfindlichkeit und entsprechend differierende p_H-Resultate erkennen.

Als *Universalindicator* verwendet J. H. Wigner[2] die folgende Mischung: 0,1 g Methylorange, 0,04 g Methylrot, 0,4 g Bromthymolblau, 0,32 g Naphtholphthalein, 0,5 g Phenolphthalein und 1,6 g o-Kresolphthalein. Die Arbeiten enthalten ferner neben grundlegenden Ausführungen über Bathmometrie eine eingehendere Behandlung der zpeziell in der Seifenindustrie vorkommenden Indikatoren (Thymolphthalein, Bromthymolblau, Bromkresolpurpur), sowie deren Bedeutung für den Fabrikationsprozeß.

R. Klockmann.

Potentiometrie. Mit der *Auswertung alkali-potentiometrischer Titrationen einiger Schwermetallsalze und der Vanadinsäure* beschäftigen sich Arbeiten von H. Guiter[3] sowie von E. Carrière, H. Guiter und E. Portal[4]. *Kupfersulfat* liefert beim Titrieren mit Natronlauge wechselnde, und zwar zeitabhängige p_H-Kurven, die bei sofortiger Messung die Existenz der Verbindungen $4\,CuO{\cdot}SO_3$ (stabil) und $10\,CuO{\cdot}SO_3$ (instabil), nach mehrstündigem Stehen nur noch des erstgenannten dieser Salze erkennen lassen. Ein blaugrünes Tetrahydrat, $4\,CuO{\cdot}SO_3{\cdot}4\,H_2O$, wurde auf Zusatz von 0,75 Äquivalenten Lauge nach dem Trocknen bei 100° erhalten. – *Kupfernitrat* liefert nach dem Kurvenverlauf ein basisches Salz $4\,CuO{\cdot}N_2O_5$, während der nach Zusatz von 0,75 Äquivalenten hellblaugrün fallende und bei 100° getrocknete Niederschlag die Zusammensetzung $5\,CuO{\cdot}N_2O_5$ aufweisen soll. Beim Hinzufügen weiterer Laugemengen vertieft sich seine Farbe; beim Stehen und Kochen tritt Schwärzung ein. – *Kupfer(II)-chlorid* führt im Laufe der Titration zu einer Verbindung $3\,CuO{\cdot}CuCl_2$, und zwar in der Form des Monohydrats von merklich hellerer Farbe als der des entsprechenden basischen Nitrats. – *Uranylnitrat* läßt in (1 n) Lösung das Auftreten zweier basischer Nitrate, des metastabilen $4\,N_2O_5{\cdot}5\,UO_3$ in der Kälte und des stabilen $3\,N_2O_5{\cdot}5\,UO_3$[5] in der Siedehitze, erkennen. Der ausfallende Niederschlag, mit welchem die genannten basischen Verbindungen im Gleichgewicht stehen, besteht aus $7\,UO_3{\cdot}2\,Na_2O$. Die Potentialsprünge an den Stellen der genannten basischen

[1] Dansk Tidsskr. Farmac. **17**, 33 (1943); durch Chem. Zbl. **114**, II, 444 (1943).

[2] Soap, Perfum., Cosmet. **14**, 644, 652 (1941); durch Chem. Zbl. **116**, I, 243 (1945).

[3] Bull. Soc. chim. France (5) **13**, 400, 403 (1946); durch Chem. Zbl. (Akad. Verl.) **118**, I, 1106, 1107 (1947).

[4] Bull. Soc. chim. France (5) **13**, 396 (1946); durch Chem. Zbl. (Akad. Verl.) **118**, I, 1107 (1947).

[5] Statt des offenbaren Druckfehlers $3\,N_2O_5{\cdot}5\,UO_2$ im Original!

Verbindungen sind hinreichend ausgeprägt, um als Grundlage einer Indikatormethode zur Uranbestimmung dienen zu können. Als Indikatoren kommen in Frage: Helianthin für die erste, Bromthymolblau für die zweite basische Stufe. – Die p_H-Kurve der *Vanadinsäure* wurde in Gegenwart von Erdalkali- und Blei-Ionen aufgenommen. Sie erwies sich als abhängig von dem jeweiligen Zusatz an Fremdstoff, und zwar in dem Sinne, daß die größere Atommasse, also das Blei, einen „fallenden" p_H-Wert (soll vermutlich wachsende p_H-Zahlen bedeuten. R. Kl.) bewirkt. Der Einfluß des Fremdstoffes soll um so beträchtlicher sein, je größer die Atommasse des Fremd-Ions ist.

Die *potentiometrische Bestimmung des Thalliums und Bleies* mittels Kaliumjodats wird in zwei Mitteilungen von G. Spacu und P. Spacu[1] behandelt. 10 ml der etwa 0,01 m Nitratlösungen werden im 100 ml-Meßkolben mit 60 bzw. 70 ml eingestellter 0,01 m Kaliumjodatlösung (im Überschuß) versetzt und mit Alkohol zur Marke aufgefüllt. Man läßt den Niederschlag absitzen, filtriert durch ein trockenes Filter, versetzt zur zweckmäßigen Verdünnung genau 10 ml Filtrat mit 100 ml Wasser, weiterhin mit 1–2 g Kaliumjodid und 5 ml 2 n Schwefelsäure und titriert das überschüssige Jodat mit 0,1 m Thiosulfatlösung zurück.

Erwähnenswert ist ein von W. Schill[2] gegebener erschöpfender Überblick über *Handhabung und Anwendung der Glaselektrode*, insbesondere zur potentiometrischen p_H-Messung im pharmazeutischen Laboratorium, z. B. zum Messen galenischer Zubereitungen. Anlaß zu ihrer Erprobung bot der in der Bathmometrie nicht seltene Fall, daß die Messung mittels Chinhydrons wegen dessen Eigenreaktion mit dem stark gefärbten Probematerial (Tinkturen) nicht angängig war. Die Glaselektrode dagegen erweist sich für diese Fälle als gut geeignet. Mit wünschenswerter Ausführlichkeit behandelt die Arbeit die physikalischen Grundtatsachen des Messens, sodann das Gerät nach Dr. Schwabe, seine Eichung und die grundsätzliche Meßtechnik bei Glaselektroden, Temperatureinfluß, chemische Angreifbarkeit, ferner verschiedene andere Ausführungsformen von Jenaer Elektroden und ihre Anwendung zur potentiometrischen Titration, p_H-Einstellung, Pufferung, p_H-Überwachung, selbsttätigen p_H-Aufzeichnung und p_H-Regelung von Flüssigkeiten. Ein reichhaltiges und die wesentliche Literatur berücksichtigendes Schrifttumsverzeichnis ist angefügt.

Glaselektroden als Bezugselektroden für elektrometrische Titrationen, und zwar besonders in Fällen, in denen keine starke p_H-Änderung erfolgt, werden von L. Lykken und F. D. Tuemmler[3] empfohlen. Die Verfasser besprechen besonders ihre Anwendung bei Fällungs- und oxydimetrischen Titrationen.

---

[1] Bull. Sect. sci. Akad. roum. **26**, 162, 234 (1943); durch Chem. Zbl. **116**, I, 199, 200 (1945).

[2] Pharmazie **2**, 316, 363 (1947).

[3] Ind. eng. Chem. Anal. Edit. **14**, 67 (1942); durch Chem. Zbl. **115**, I, 1028 (1944).

G. Carpéni[1] untersucht den *Verlauf der Neutralisationskurve bei der potentiometrischen Titration der Molybdänsäure* unter Verwendung einer Glaselektrode. Es werden zwei einwandfrei reproduzierbare Potentialsprünge erhalten, deren erster, flacherer, dem Base-Säure-Verhältnis 0,5, also z. B. den Verbindungen $NaMo_2O_7'$ oder $Na_2Mo_4O_{13}$ entsprechen würde, während der sehr viel steilere zweite Sprung die Stelle völliger Neutralisation unter Bildung des Neutralsalzes Na_2MoO_4 anzeigt. Der Kurvenverlauf ist, wie kaum anders zu erwarten, von der Natur der Titrierlauge (NaOH, KOH, NH_4OH) unabhängig, jedoch tritt bemerkenswerterweise eine Verschiebung der Kurve und der p_H-Werte in Gegenwart größerer Überschüsse von Neutralsalzen auf. Die gesamten Kurvenpunkte werden alsdann in „saurer" Richtung verlagert. Zugleich tritt eine Verschiebung des ersten Potentialsprunges um etwa 10% ein. Die Verhältnisse sind in Abb. 1 wiedergegeben.

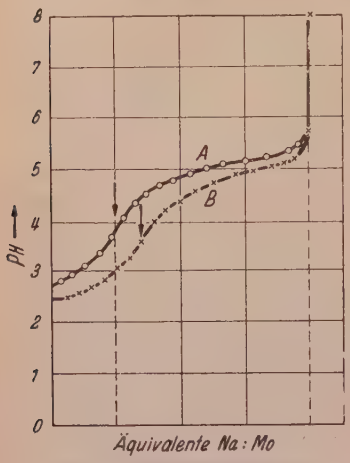


Abb. 1. Neutralisationskurve der Molybdänsäure.

R. Klockmann.

Ein verbessertes Verfahren zur Trennung farbloser Stoffe mittels der chromatographischen Adsorption zu entwickeln, ist in Fortführung früherer Arbeiten[2] H. Brockmann und F. Volpers[3] gelungen. Es wurde gegenüber den seither bekannten Möglichkeiten eine allgemeinere Anwendbarkeit und vor allem die Erkennbarkeit sämtlicher Zonen angestrebt. Ausgehend von der Überlegung, daß farbige Zonen durch Absorption bestimmter Wellenbereiche des eingestrahlten weißen Lichtes sichtbar werden, daß analog auch an farblosen Zonen eine selektive Absorption bei Bestrahlung mit kurzwelligem Licht erfolgt, gelingt den Verfassern die Lösung des Problems in der Weise, daß sie ein fluorescierendes Adsorbens anwenden und die mit Zonen farbloser Stoffe besetzte Säule mit monochromatischem Ultraviolett bestrahlen; es absorbiert alsdann der adsorbierte Stoff einen Teil des eingestrahlten Lichtes, so daß die Fluorescenz an den mit Stoff besetzten Zonen gegenüber den „leeren" Zonen eine Schwächung erfährt. Die Zonen erscheinen somit dunkel auf hellem Grund; sie bilden das Negativ eines „Ultrachromatogramms". Als Adsorptionsmittel scheint sich am besten ein mit Morin behandeltes Aluminiumoxyd zu eignen, das eine prächtig gelbe Fluorescenz zeigt. Durch Versuche ließ sich nachweisen, daß bei der Benutzung einer solchen Säule keinerlei Eigenreaktion des Morins bemerkbar wird, noch

[1] Compt. rend. **224**, 125 (1947).

[2] Brockmann, H. u. H. Schodder, Ber. dtsch. chem. Ges. **74**, 73 (1941); vgl. diese Z. **126**, 103 (1943).

[3] Chem. Ber. **80**, 77 (1947); hierzu vgl. auch Naturwiss. I, 58 (1946); Angew. Chem. A **59**, 30 (1947).

auch die geringste Ablösung beim Eluieren der Zonen, ebenso keine namhafte Beeinträchtigung des Adsorptionsvermögens zu befürchten ist. Zur Herstellung wird eine Aufschlämmung von 500 g Aluminiumoxyd („Merck") in 500 ml Methanol unter Rühren mit einer Lösung von 300 mg Morin in gleichfalls 500 ml Methanol versetzt und solange weiter gerührt, bis die überstehende Flüssigkeit entfärbt ist. Nach zweistündigem Trocknen bei 150° wird ein zitronengelbes, gebrauchsfertiges Präparat erhalten, und zwar entsprechend einer früheren Definition[1] ein solches von der sogen. Aktivitätsstufe II. Es ist zu bemerken, daß sich nach der hier zitierten Arbeit Morin-Aluminiumoxyd-Präparate in noch drei weiteren Aktivitätsstufen herstellen lassen. – An Fluorescenz-Adsorbentien wurden außerdem durchgeprüft Zinksulfidphosphore sowie Aluminiumoxyd als solches, von denen das erste wegen mangelhaften Adsorptionsvermögens, das zweite wegen zu schwacher Eigenfluorescenz nicht in Frage kommt. Dagegen erweisen sich als brauchbar: Kieselsäure + Berberin (0,05%; grünlich-gelbe Fluorescenz), Calciumcarbonat + Morin (wie Aluminiumoxyd + Morin), Aluminiumoxyd *oder* Calciumcarbonat + 5,12-Diphenyl-fluorindinsulfonsäure (68 bis 80 mg Farbstoff/1000 g; rote Fluorescenz), Magnesiumoxyd + Morin (0,03%), Aluminiumoxyd + Salicylsäure (blaue Fluorescenz). – Als Lichtquelle sind Analysenquarzlampen verwendbar, die die Verfasser in Verbindung mit Filtern von einer Durchlässigkeit für λ 365–366 mμ benutzen. Durch Verwendung von Ultraviolett anderer Wellenlänge ließ sich die Methode auch auf kurzwelliger absorbierende Verbindungen ausdehnen. An Beispielen werden die Trennung nahe verwandter Moschus-Ersatzstoffe (Keton-, Ambrette-, Xylolmoschus), die Reinigung der Nitrobenzaldehyde vom Benzaldehyd, die Trennung gleicher Teile Ergosterin- und Cholesterin-p-nitrobenzoat angeführt. Als besonders fruchtbar erwies sich das Verfahren auf dem Gebiet aromatischer Carbonylverbindungen, so für die Trennungen: Zimtaldehyd–Benzaldehyd, p-Methoxybenzaldehyd–Benzaldehyd, Dimethylamino-benzaldehyd–Benzaldehyd, Vanillin–Piperonal, β-Ionon–Pseudoionon, Phoron–Mesityloxyd. Es dürfte grundsätzlich für alle Stoffe in Frage kommen, die im Bereich 250–400 mμ absorbieren, also voraussichtlich umfassender Anwendung fähig sein. R. Klockmann.

Mikrobüretten. P. F. Scholander[2] beschrieb kürzlich eine neuartige hahnlose, aus einem U-förmigen Capillarrohr bestehende *Mikrobürette*, deren Prinzip darin besteht, daß eine sehr genaue Dosierung der Bürettenlösung (unter Zwischenschaltung von Quecksilber) durch Herausdrücken mittels einer geteilten, genügend feinen, Mikrometerschraube erzielt wird. Die Unsicherheit der Bürette wurde mit 0,0001 ml angegeben. – Nach einer neueren Veröffentlichung findet der gleiche Verfasser, gemeinsam mit G. A. Edwards und L. Irving[3] die Brauchbarkeit dieses inzwischen fortentwickelten Meßprinzips für eine Reihe weiterer Fälle der volumetrischen Technik bestätigt, z. B. zur genauen Eichung von Mikropipetten, wie sie zur Bestimmung von

[1] Vgl. Fußnote 2 Seite 74.

[2] Science **95**, 177 (1942); durch Chem. Zbl. **114**, I, 2010 (1943).

[3] J. biol. Chem. **148**, 495 (1943); durch Chem. Zbl. **115**, I, 38 (1944).

Kohlenoxyd im Blut dienen. Die apparative Verbesserung gegenüber der ersten Veröffentlichung besteht vor allem in der leichten Auswechselbarkeit der für Titrationen und Eichungen erforderlichen Apparateteile, wodurch sich auch die Reinigung einfacher gestaltet. Die Mikrometerschraube kann durch einen dünnen gedrillten Glasstab ersetzt werden.

Das völlig gleiche Prinzip liegt übrigens einer *Mikrobürette* von P. N. Kowalenko[1] zugrunde, bei welcher die Ablesung an einem Nonius der Mikrometerschraube erfolgt. Die Genauigkeit der vom Verfasser benutzten Bürette wird bei einer Länge von 41 cm und rund 0,07 ml Gesamtvolumen mit 0,00025 ml angegeben. R. Klockmann

Ein modifiziertes Nitrometer, das auf dem Prinzip des Lungeschen Gerätes beruht, jedoch in Halbmikro-Ausführung gehalten ist und wesentlich kleinere Quecksilbermengen erfordert, beschreiben Ph. J. Elving und W. R. McElroy[2]. Die Druckkorrekturen lassen sich mittels eines Kompensationsrohres selbsttätig ausschalten; die Meßgenauigkeit wird als befriedigend angegeben. R. Klockmann

Die Schmelzpunktsbestimmung eutektischer Mischungen zieht F. Reimers[3] in Fortführung früherer Versuche zur *Identifizierung kleinster Mengen organischer Substanzen* heran. Es wurde hierbei für eine Reihe von Abkömmlingen der Benzoe- und der Barbitursäure sowie des Sulfanilamids nach der Methode von L. und A. Kofler[4] mit 2 oder 3 Teststoffen verfahren. Nahe verwandte Stoffe mit annähernd gleichen Schmelzpunkten wiesen in zahlreichen Fällen auch annähernd gleiche Eutektika auf, während diese Erscheinung bei verschiedenartigen Stoffen seltener beobachtet wurde. Im allgemeinen erwies sich die eutektische Methode der Bestimmung der optischen Brechung und des Mikroschmelzpunktes als unterlegen.
R. Klockmann

Die schnellelektrolytische Mikrobestimmung einer ganzen Reihe von Metallen (Kobalt, Nickel, Kupfer, Zink, Wismut, Silber, Gold), sämtlich in Mengen von 1 bis 2 mg, beschreibt Cl. Duval[5]. Die Arbeitsweise wird unter Angabe zahlreicher Belegwerte eingehend erläutert. Einzelheiten müssen der bebilderten Originalarbeit entnommen werden. R. Klockmann

---

[1] J. Analytic. Chem. (USSR) **1**, 140; durch Chem. Zbl. (Akad. Verl.) **118**, I, 624 (1947).

[2] Ind. eng. Chem. Anal. Edit. **14**, 84 (1942); durch Chem. Zbl. **115**, I, 1029 (1944).

[3] Dansk Tidsskr. Farmac. **17**, 228 (1943); durch Chem. Zbl. **115**, II, 679 (1944).

[4] Kofler L. und A. Kofler, Mikromethoden, Universitätsverlag Wagner, G. m. b. H., Innsbruck, 1948.

[5] Rev. sci. **76**, 344 (1938); durch Chem. Zbl. **115**, II, 454 (1944).

II. Chemische Analyse anorganischer Stoffe.

Von

Rudolf Klockmann · Albin Kurtenacker.

Alkalimetalle. Lithium wird nach L. B. Rogers und E. R. Caley[1] durch *alkalische Kaliumperjodatlösung* (in 100 ml Wasser werden 24 g KOH und dann 10 g KJO_4 gelöst) als komplexes Perjodat gefällt, während die anderen Alkalimetalle in Lösung bleiben. Der Lithiumniederschlag hat keine stöchiometrische Zusammensetzung, wenn er aber unter gleichartigen Bedingungen, besonders bei definierter Alkalität gefällt wird, besitzt er konstanten Perjodatgehalt. Man löst in konzentrierter Salzsäure und titriert nach Zusatz von Kaliumjodid mit Thiosulfatlösung oder mit Arsenit. Das Verfahren ist nach F. R. Bacon und D. T. Starks[2] zur Lithiumbestimmung in Silicaten sehr gut geeignet. Man entfernt nacheinander Kieselsäure durch Abrauchen mit Flußsäure und Schwefelsäure, Bariumsulfat durch Filtrieren der mit Schwefelsäure abgerauchten Lösung, Eisen, Aluminium und Chrom durch Fällen mit Ammoniak, Mangan durch Erhitzen mit Persulfatlösung, Calcium durch doppelte Fällung als Oxalat, Magnesium durch Abscheidung mit Oxinlösung. Man benutzt einen aliquoten Teil des Filtrates zur Bestimmung der Gesamtmenge der Alkalimetalle als Sulfate, ein zweiter aliquoter Teil dient zur Lithiumbestimmung, ein dritter Teil zur Kaliumbestimmung nach bekannten Verfahren. Natrium ergibt sich, indem man vom Gesamtgewicht der Sulfate die auf Kaliumsulfat und Lithtiumsulfat entfallenden Anteile abzieht.

Das von S. Kallmann[3] zur *Lithiumbestimmung in Silicaten* empfohlene Verfahren gründet sich auf die Tatsache, daß Lithiumsalze (Chlorid, Perchlorat) sich in einer wasserfreien Lösung von Chlorwasserstoff in n-Butylalkohol lösen, während Kalium- und Natriumsalze ungelöst bleiben. Alle anderen Metalle müssen vor der Lithiumbestimmung entfernt werden. Dies geschieht in ähnlicher Weise wie bei dem bekannten Verfahren der Alkalibestimmung in Silicaten nach Lawrence Smith. Man verdampft die von fremden Metallen freie Lösung der Alkalichloride mit 5 ml Perchlorsäure zur Trockne, raucht ab und erhitzt dann auf etwa 350°, aber nicht höher. Die zurückbleibende Masse wird mit einem Gemisch von 20 ml wasserfreiem n-Butylalkohol und 0,2 ml Perchlorsäure zum Sieden erhitzt und unter Rühren mit 8 ml einer 20%igen Lösung von Chlorwasserstoff in wasserfreiem n-Butylalkohol versetzt. Man filtriert von den ungelöst gebliebenen Salzen des Kaliums und Natriums ab, wäscht den Rückstand mit einer 6%igen Lösung von Chlorwasserstoff in wasserfreiem n Butylalkohol und kann dann den Rückstand zur Bestimmung des Kaliums und Natriums verwenden. Das Filtrat wird zur Trockne verdampft und nach Zugabe eines Gemisches von Salpetersäure, Perchlorsäure und Schwefelsäure abgeraucht. Man löst den Rückstand in Wasser, überträgt die Lösung in einen gewogenen

[1] Ind. eng. Chem. Anal. Edit. **15**, 209 (1943); durch Chem. Abstr. **37**, 2295 (1943).
[2] Ind. eng. Chem. Anal. Edit. **17**, 230 (1945); durch Chem. Abstr. **39**, 2263 (1945).
[3] Ind. eng. Chem. Anal. Edit. **16**, 712 (1944); durch Chem. Abstr. **39**, 472 (1945).

Platintiegel und bringt schließlich das Lithium in bekannter Weise als Li_2SO_4 zur Wägung.

Natrium. Zur *Entfernung der Phosphat-Ionen* vor der Natriumbestimmung mit Zink-Uranylacetat eignen sich nach Yien-Chung Chen und Shing-Sung Shen[1] die Zinnmethode und das Fällungsverfahren mit Zirkonoxychlorid von L. J. Curtman und Th. B. Greenslade[2].

E. Fredericq[3] arbeitete ein *photometrisches Verfahren* der Natriumbestimmung aus, welches darauf beruht, daß man Natrium als Natrium-Magnesium-Uranylacetat fällt und die violette Farbe mißt, welche der gelöste Niederschlag mit Alizarin gibt. Der in einem Glasfiltertiegel gesammelte und wie üblich gewaschene Niederschlag (der 100 bis 400 γ Na enthalten soll) wird in Wasser gelöst. Man versetzt die Lösung in einem 100 ml-Meßkolben mit etwa 90 ml Wasser, hierauf mit 7 ml 0,2%iger Lösung von Alizarin in 95%igem Alkohol und füllt schließlich mit Wasser zur Marke auf. Eine Stunde nach dem Alizarinzusatz erfolgt die Farbmessung mit dem Photometer von Pulfrich unter Verwendung des Filters S57 und einer 0,5 cm-Küvette. Als Vergleichslösung dient ein Lösungsgemisch, bestehend aus 7 ml Alizarinlösung und 40 ml 95%igem Alkohol, das mit Wasser auf 100 ml verdünnt wird. Die Eichkurve (Extinktionskoeffizient gegen γ Na) ist eine Gerade, die aber nicht durch den Koordinaten-Ursprung geht. Der mittlere Fehler der Bestimmung beträgt 4 γ Na, was dem Ablesefehler des Photometers entspricht. Sind nur 25 bis 150 γ Na zu bestimmen, so verwendet man bloß 4 ml Alizarinlösung und versetzt die Vergleichslösung mit nur 30 ml Alkohol. Die Farbmessung erfolgt dann in einer 2 cm-Küvette, der absolute Fehler beträgt 2,5 γ Na. Scheidet man Natrium als Natrium-Zink-Uranylacetat ab, so sinkt der Fehler auf 2 γ Na. Der Niederschlag wird in diesem Falle durch Schütteln hervorgerufen und darf erst nach einstündigem Stehen abfiltriert werden. Schwermetalle, Kalium- und Phosphat-Ionen stören die Bestimmung nicht. Das Verfahren dient zur Untersuchung von *enteiweißtem Blutserum*.

F. K. Lindsay, D. G. Braithwaite und J. S. D'Amico[4] geben ein *nephelometrisches Verfahren* zur Bestimmung kleiner Natriummengen auf Grund der Fällung als Natrium-Magnesium-Uranylacetat an. Die Fällung erfolgt mit dem alkoholischen Fällungsreagens von E. R. Caley, C. T. Brown und H. P. Price[5], zu dessen Herstellung aber statt reinen Äthylalkohols ein Gemisch von 86 Vol.-% Äthanol und 10 Vol.-% Methanol verwendet wird. Bei vergleichenden Untersuchungen verschiedener Alkohole, Alkoholgemische und Gemische Äthanol-Aceton in bezug auf Eignung zur Herstellung des Reagenses erwies sich das soeben angeführte Äthanol-Methanol-Gemisch als am besten geeignet.

Man versetzt 2 ml der zu prüfenden Lösung in der Küvette mit einem Tropfen konzentrierter Salzsäure und 15 ml Reagenslösung, mischt durch

[1] J. Chinese chem. Soc. **8**, 7 (1941); durch Chem. Abstr. **37**, 53 (1943).
[2] J. chem. Education **13**, 238 (1936); vgl. diese Z. **110**, 438 (1937).
[3] Bull. Soc. chim. Belg. **51**, 199 (1942); durch Chem. Abstr. **38**, 3924 (1944).
[4] Ind. eng. Chem. Anal. Edit. **18**, 101 (1946).
[5] Ind. eng. Chem. Anal. Edit. **6**, 202 (1934); vgl. diese Z. **102**, 119 (1935).

5maliges Umkehren, läßt 5 Minuten stehen, mischt wieder und bestimmt nach weiteren 5 Minuten die Lichtdurchlässigkeit. Der Natriumgehalt wird aus der Eichkurve entnommen.

Bei der Untersuchung von Lösungen beträgt die Genauigkeit der Methode etwa 0,000015 g NaCl/ml. Die Genauigkeit wird nicht beeinträchtigt, wenn neben 0,00015 g/ml NaCl etwa die doppelte Menge LiCl oder KCl zugegen ist. Für feste Stoffe (Krack-Katalysatoren der Petroleumindustrie) geben die Autoren eine Genauigkeit von 0,003% Na_2O an. Man kocht 10 g des Katalysators genau 2 Minuten lang mit 20 ml Salzsäure (1 : 1), filtriert, versetzt 2 ml des Filtrates mit 10 ml des alkoholischen Reagenses und verfährt weiter wie angegeben.

Zur *Rückgewinnung des Urans* aus den Rückständen der Natriumbestimmung gibt V. Ya. Tartakovskii[1] ein Verfahren an, bei welchem man Uran samt dem vorhandenen Eisen, Aluminium und einem Teil des Zinks aus der salpetersauren Lösung der Rückstände mit Ammoniak fällt, den Niederschlag zur Trennung von Eisen und Aluminium mit Ammoniumcarbonat behandelt, filtriert und das Uran aus dem Filtrat nach dem Ansäuern mit Salpetersäure mit Ammoniak fällt. Das abgeschiedene Ammoniumuranat wird bei 60–70° getrocknet und kann hierauf unmittelbar zur Herstellung des Fällungsreagenses verwendet werden.

Ein von W. Hurka[2] angegebenes Verfahren zur *acidimetrischen Natriumbestimmung* beruht auf der Fällung als Natriumantimonat und Titration der in Lösung verbliebenen Anteile des zur Fällung verwendeten Kaliumantimonats mit 0,1 n Salzsäure. Es handelt sich um eine rein empirische Methode, weil die Kaliumantimonatlösung mit der Zeit immer mehr Salzsäure zur Erreichung eines bestimmten Sättigungspunktes verbraucht. Um vergleichbare Resultate zu erhalten, wird die Lösung durch 10 Minuten langes Kochen gealtert. Der Endpunkt der Titration wird willkürlich auf p_H 2,8 festgelegt. Der Endpunkt muß mit einem Ionometer ermittelt werden.

Für die Bestimmung des Natriums in *Aluminium* und *seinen Legierungen* benutzt M. Koide[3] die Tatsache, daß Aluminium in Anwesenheit von Kobalt als Katalysator in Amylalkohol löslich ist. Man behandelt 2 g der fein zerteilten Probe in Gegenwart von 5 mg metallischem Kobalt mit 50 ml Amylalkohol unter Erwärmen und Ausschluß von Feuchtigkeit. Nach Zugabe von 80 ml Äthylalkohol und neuem Erwärmen filtriert man von dem gefällten Aluminium-Amylat ab, destilliert aus dem Filtrat den größten Teil des Alkohols und Amylalkohols ab, versetzt den 10 ml betragenden Rückstand mit 50 ml Wasser, kocht und filtriert erneut. Im Filtrat ist das gesamte Natrium als NaOH enthalten. Es wird hier durch Zugabe eines kleinen Überschusses an 0,02 n Schwefelsäure und Rücktitration mit 0,02 n Natronlauge unter Verwendung von Methylorange als Indikator bestimmt. Der Wirkungswert der Maßflüssigkeiten wird in einem Blindversuch festgestellt.

---

[1] Betriebslab. (USSR) **9**, 1356 (1940); durch Chem. Zbl. **113**, I, 1029 (1942).

[2] Mikrochem. **30**, 297 (1942); durch Chem. Zbl. **114**, II, 48 (1943).

[3] J. Soc. chem. Ind. Japan, suppl.Bind.**43**, 351 B (1942); durch Chem. Zbl. **113**, I, 1914 (1942).

R. Smart[1] ersetzt das Kobalt in dem obigen Verfahren durch das wirksamere Quecksilber(II)-chlorid und bestimmt Natrium nicht maßanalytisch, sondern gewichtsanalytisch als Tripelacetat.

Man versetzt 5 g Probe mit einigen Krystallen $HgCl_2$ und löst unter vorsichtigem Erhitzen am Rückflußkühler in 70 ml Amylalkohol, die man allmählich in kleinen Portionen zugibt. Der Lösungsvorgang dauert etwa 10 Minuten. Hierauf entfernt man den Rückflußkühler, verdampft den Amylalkohol und erhitzt, bis die Mischung zu rauchen beginnt. Nach dem Abkühlen fügt man 50 ml heißes Wasser zu, filtriert vom Aluminiumhydroxyd-Niederschlag ab, wäscht, verdampft das Filtrat samt Waschwässern zur Trockne, nimmt mit einigen Millilitern heißem Wasser auf und bestimmt Natrium als Natriumzinkuranylacetat.

Nach Smart liefert dieses Verfahren mit der folgenden Bestimmungsmethode ausgezeichnet übereinstimmende Resultate.

Man löst 5,0 g Probe in einem portionenweise zugesetzten Gemisch von 70 ml konzentrierter Salzsäure und 30 ml Wasser, kühlt mit Eiswasser und sättigt mit trockenem HCl-Gas. Der Niederschlag von Aluminiumchlorid wird abgesaugt und mit 50 ml kalt gesättigter wäßriger HCl-Lösung gewaschen. Man verdampft das Filtrat zur Trockne, oxydiert mit Salpetersäure, neutralisiert mit Ammoniak, fügt 5 ml davon im Überschuß zu, sättigt mit H_2S-Gas, fügt weitere 5 ml Ammoniak zu, läßt über Nacht stehen, verdünnt mit Wasser auf 125 ml und filtriert. 100 ml des Filtrates werden mit 25 ml konz. Salzsäure angesäuert und auf 50 ml eingedampft. Man setzt zur Oxydation der Ammoniumsalze 25 ml konz. Salpetersäure zu, verdampft zur Trockne, extrahiert den Rückstand mit etwas Wasser und bestimmt das Natrium als Tripelacetat. Der Umrechnungsfaktor wird in einer Blindprobe festgestellt.

Ein von E. Scheuer[2] angegebenes Verfahren der Natriumbestimmung im Aluminium beruht darauf, daß man das Metall an der Luft schmelzt, den Regulus mit Wasser abspült und den Alkaligehalt der Lösung titriert. Nach G. H. Osborn[3] eignet sich die folgende Modifikation dieses Verfahrens auch zur *Natriumbestimmung in magnesiumhaltigen Legierungen.* Man erhitzt 23 g der feinen Probespäne im bedeckten Nickeltiegel auf 650–670° und gibt nach dem Abkühlen in 300 ml kochendes Wasser. Nach 5 Minuten filtriert man die Späne ab, dampft das Filtrat auf 20 ml ein, filtriert nochmals und bestimmt Natrium im Filtrat durch Zugabe eines Überschusses an 0,01 n Salzsäure und Rücktitration mit 0,01 n Natronlauge unter Verwendung von Phenolphthalein als Indikator. Die Titerstellung der Maßflüssigkeiten erfolgt in einer Blindprobe.

R. Smart[4] erhitzt 5–10 g des zu untersuchenend Metalls 30 Minuten lang in einem Eisenschiffchen im Verbrennungsrohr auf 900°, überträgt den Metallregulus in ein Becherglas, wäscht das Schiffchen mit heißem Wasser

[1] J. Soc. chem. Ind. **62**, 213 (1943); durch Chem. Zbl. **116**, I, 72 (1945).
[2] Z. Metallkunde **25**, 139, 157 (1933); durch Chem. Zbl. **104**, II, 1923 (1933).
[3] J. Soc. chem. Ind. **62**, 216 (1943); durch Chem. Zbl. **116**, I, 72 (1945).
[4] J. Soc. chem. Ind. **62**, 213 (1943); durch Chem. Zbl. **116**, I, 72 (1945).

aus, verdampft auf 50 ml, setzt 2 ml Salzsäure zu, erhitzt zum Sieden, entfernt das Metalloxyd mit etwas Salpetersäure und fällt Aluminium mit Ammoniak. Das Filtrat wird nach Zugabe von 25 ml konz. Salpetersäure zur Trockne verdampft, der Rückstand wird mit etwas Wasser aufgenommen und Natrium als Tripelacetat bestimmt. Das Verfahren eignet sich nur für *Reinaluminium*, in unreinen Aluminiumsorten ergeben sich zu niedrige Resultate.

Kleine Mengen Natrium (weniger als 0,1%) *in Kaliumhydroxyd* können nach D. Williams und G. S. Haines[1] bestimmt werden, indem man die wäßrige Lösung der Probe mit überschüssiger Perchlorsäure abraucht und Natriumperchlorat mit Isopropylalkohol extrahiert. In dieser Lösung wird Natrium als Natriummagnesiumuranylacetat bestimmt, wobei die Verwendung eines Reagenses empfohlen wird, das viermal soviel Uran als gewöhnlich enthält. Zur Berechnung wird ein empirischer Faktor (1,50% Na) benutzt.

Kalium. Zur Bestimmung des Kaliums empfehlen M. Ishibashi und K. Kagi[2], den Niederschlag von $K_2Na[Co(NO_2)_6]$ in einem Gemisch von 3 n Schwefelsäure und einer gemessenen Menge 0,1 n Permanganatlösung zu lösen, einen Überschuß von 0,1 n Oxalsäurelösung zuzugeben und das unverbrauchte Oxalat mit 0,1 n Permanganatlösung zurückzutitrieren[3].

R. A. Cantani[4] gestaltete das KobaltIII-nitritverfahren mit anschließender Permanganat-Titration zu einem Halbmikroverfahren aus, das die Bestimmung von 0,01 bis 0,1 mg Kalium ermöglicht.

Nach M. Kriwentzow[5] wird die Empfindlichkeit der Reaktion von Natriumkobalt(III)-nitrit mit Kaliumsalzen bedeutend erhöht, wenn man in möglichst konzentrierter Lösung arbeitet und diese mit viel Natriumchlorid versetzt. Man fügt zu 5 ml der zu untersuchenden Lösung 0,5 g festes Natriumchlorid, darauf 0,3–0,5 g festes Natriumkobalt(III)-nitrit und mißt die entstandene Trübung der Flüssigkeit. Die Unterschiede in der Trübung sind besonders deutlich in dem Bereich von 1–12 mg Kalium im Liter, sie sind aber auch noch bis zu einem Gehalt von 100 mg K/Liter zu erkennen.

M. F. Adams und J. L. St. John[6] benutzen für die *colorimetrische* Bestimmung kleiner Mengen Kalium (weniger als 0,2 mg) die Überführung in K_2PtJ_6[7] und Farbmesssung bei 490 mμ, für größere Mengen Kalium ist die Überführung in K_2PtCl_6 besser geeignet. In diesem Falle mißt man für Konzentrationen bis 2 Millimol/Liter bei 410 mμ, für Konzentrationen über 6 Millimol/Liter bei 470 mμ.

[1] Ind. eng. Chem. Anal. Edit. **16**, 157 (1944); durch Chem. Abstr. **38**, 1976 (1944).
[2] J. chem. Soc. Japan **63**, 1414 (1942); durch Chem. Abstr. **41**, 3012 (1947).
[3] Vgl. dazu R. Fresenius u. G. Jander, Handbuch der analytischen Chemie, 3. Teil, Bd. Ia, S. 183.
[4] Anals assoc. quim. Brazil **3**, 131 (1944); durch Chem. Abstr. **39**, 2037 (1945).
[5] Pedology (USSR) **1947**, 52; durch Chem. Zbl. Verl. Chemie **118**, 1035 (1947).
[6] Ind. eng. Chem. Anal. Edit. **17**, 435 (1945); durch Chem. Abstr. **39**, 3495 (1945).
[7] Vgl. Fresenius, R. u. G. Jander: Handbuch der analytischen Chemie, 3. Teil, Bd. III, S. 108.

E. Gleditsch und T. Graf[1] sowie R. B. Barnes und D. J. Salley[2] bestimmen Kalium durch Messung seiner *radioaktiven Strahlung*. Die Probe wird in einer Celluloidfolie so um ein Geiger-Müller-Zählrohr angeordnet, daß sie das Rohr in dünner Schicht ganz umgibt. Durch Vergleich der gemessenen Strahlungsintensität mit einer ebenso angeordneten Schicht bekannten Kaliumgehaltes wird die Kaliummenge bestimmt. Bei verschiedener Dichte der Substanzen muß eine Korrektur wegen der verschiedenen β-Strahlenabsorption angebracht werden. Ein Kaliumgehalt von 0,1% ist noch nachweisbar.

A. H. W. Aten[3] beschreibt ein einfaches, leicht zu handhabendes Elektronenzählrohr zur Untersuchung von pulverisiertem Material. Die Analysengenauigkeit nimmt mit der Meßdauer zu und beträgt z. B. bei Meßzeiten von etwa 50 Minuten $\pm$ 0,3%.

Zur Schnellbestimmung des Kaliumgehaltes von *Sylvin* und den daraus hergestellten Produkten empfiehlt J. Mir[4] die *Messung der Temperaturerniedrigung* bei der adiabatischen Auflösung von 50 g des Chloridgemisches in 200 g Wasser. Der Kaliumgehalt ergibt sich aus der Gleichung

$$y = 6{,}32\,(\triangle t - 2{,}05) + c(y).$$

Darin bedeuten y die % K_2O und $\triangle t$ die Temperaturerniedrigung. c(y) ist ein von den Verunreinigungen herrührendes Korrektionsglied, dessen Wert zwischen 3,08 (für y = 17–30%) und 1,00 (für y = 60–62%) schwankt. Das Bestimmungsverfahren gibt auf etwa 1,5% genaue Resultate.[5]

W. Klöpping[6] empfiehlt ein Schnellverfahren, das auf der Feststellung der *Dichte* einer Kaliumsalzlösung vor und nach der Fällung mit Natriumperchloratlösung beruht. Der Kaliumgehalt kann an Hand einer Eichkurve auf $\pm$ 0,1 – 0,2% K_2O genau ermittelt werden. Die Salzprobe wird in Wasser oder, bei wechselndem Gehalt an Nebensalzen, in Natriumchloridlösung bestimmter Konzentration gelöst. Das Verfahren eignet sich zur Untersuchung aller in der Kaliindustrie vorkommenden Salze, Löserückstände usw. mit Ausnahme von Kaliumsulfat und sulfatischen Doppelsalzen.

Zur schnellen Bestimmung des Kaliums *in Stoffen organischen Ursprungs* verfährt man nach I. Smith[7] wie folgt: Man verascht die Probe, scheidet SiO_2 wie üblich ab, filtriert, fällt 50 ml des Filtrates in einem 100 ml-Meßkölbchen mit überschüssigem Bariumchlorid, füllt nach dem Erkalten zur Marke auf, filtriert und bestimmt in 50 ml des Filtrates Kalium nach der Perchloratmethode. Man fällt dazu mit 10 ml Perchlorsäurelösung und verreibt den Niederschlag mit Alkohol zwecks Entfernung aller Bestandteile außer $KClO_4$.

---

[1] Arch. Math. Naturvidensk. **44**, 63 (1941); durch Chem. Zbl. **112**, I, 1537 (1941).

[2] Ind. eng. Chem. Anal. Edit. **15**, 4 (1943); Chem. Abstr. **37**, 1345 (1943).

[3] Chem. Weekblad **40**, 189 (1943); durch Chem. Zbl. **114**, II, 1486 (1943).

[4] Affinidad **23**, 453 (1946); durch Chem. Abstr. **41**, 3014 (1947).

[5] Ähnliche ältere Verfahren vgl. Fresenius, R. u. G. Jander, Handbuch der analytischen Chemie, 3. Teil, Bd. Ia, S. 258.

[6] Kali **35**, 105 (1941); durch Chem. Zbl. **112**, II, 2000 (1941).

[7] Tidskr. Kjemi, Bergves. Metallurgi **2**, 89 (1942); durch Chem. Zbl. **114**, II, 48 (1943).

Gleichzeitige Bestimmung von Kalium und Natrium. Yien-Chung Chen und Shing-Sung Shen[1] empfehlen, Kalium mit Zinkkobaltnitrit zu fällen, worauf Natrium im Filtrat unmittelbar als Natriumzinkuranylacetat bestimmt werden kann. Das Verfahren geht auf einen Vorschlag zurück, den J. Adams, M. Hall und W. F. Bailey[2] für den qualitativen Nachweis von Kalium und Natrium gemacht haben.

Zur Bestimmung des Kaliums und Natriums in Silicaten schließt J. J. S. Cornes[3] die Probe mit Flußsäure und Schwefelsäure auf, raucht ab, wiederholt das Abrauchen nach neuem Zusatz von Schwefelsäure und erhitzt schließlich scharf. Dadurch werden Eisen- und Aluminiumsulfat zersetzt, während die Sulfate der Alkali- und Erdalkali-Metalle unverändert bleiben. Man nimmt mit Wasser auf, filtriert und bestimmt in einem Teil des Filtrates Natrium als Tripelacetat, in einem anderen Teil wird Kalium als Kaliumnatriumkobalt(III)-nitrit gefällt. Der Nitritgehalt des Niederschlages wird durch Titration mit Cer(IV)-sulfat festgestellt. Nach den mitgeteilten Beleganalysen gibt das Verfahren in Händen eines erfahrenen, sorgfältig arbeitenden Analytikers für Alkaligehalte von 0,2 bis 2,7% Na_2O und 0,03 bis 3,9% K_2O selbst in Anwesenheit von 60% CaO befriedigende Resultate.

G. G. Marvin und L. B. Woolaver[4] verwenden zur Kalium- und Natriumbestimmung in Silicaten eine Modifikation des Verfahrens von M. M. Green[5]. Man behandelt 1 g Probe in einem Platingefäß mit 15 ml Perchlorsäure (60–70%ig) und 10 ml Flußsäure (47%ig), raucht vorsichtig bis zur Entfernung der Perchlorsäure ab und wiederholt das Abrauchen nach erneutem Zusatz von 5 ml Perchlorsäure. Der Rückstand wird in einen 250 ml Becher übertragen und darin in einem elektrischen Ofen 30 Minuten lang auf 550° erhitzt. Dadurch werden die Perchlorate zersetzt. Nach dem Abkühlen zerkleinert man den Rückstand vorsichtig, nimmt mit verdünntem Ammoniak (1 Teil konz. Ammoniak + 10 Teile Wasser) auf, filtriert, wäscht mit heißem Wasser, fällt Calcium im Filtrat als Oxalat, in dessen Filtrat Magnesium als Oxinat. Das neue Filtrat wird zur Trockne verdampft, zur Zerstörung der organischen Substanz mit 25 ml konz. Salszäure und 5 ml konz. Salpetersäure erhitzt und schließlich zweimal mit je 25 ml konz. Salzsäure zur Trockne verdampft. Nach dem Glühen werden die Alkalichloride gewogen. Das Verfahren gibt sehr gute Resultate.

Ein von S. Kallmann[6] angegebenes Verfahren zur Bestimmung von Kalium und Natrium in Silicaten beruht darauf, daß die beiden Alkalimetalle quantitativ als Gemisch von $KClO_4$, KCl und NaCl ausfallen, wenn man der n-Butylalkohollösung ihrer Perchlorate eine 20%ige Lösung von HCl in wasserfreiem n-Butylalkohol zufügt. Die Fällung kann in Gegenwart der meisten Elemente durchgeführt werden, die in Silicaten vorkommen. So stören Li, Mg, Ca, Mn, Al, Fe, Zr, V, Cr gar nicht, H_3PO_4, H_3BO_3, Wein-

[1] J. Chinese chem. Soc. **8**, 12 (1941); durch Chem. Abstr. **37**, 51 (1943).
[2] Ind. eng. Chem. Anal. Edit. **7**, 310 (1935); durch Chem. Zbl. **107** I, 3543 (1936).
[3] Analyst **69**, 237 (1944); durch Chem. Abstr. **38**, 5750 (1944).
[4] Ind. eng. Chem. Anal. Edit. **17**, 554 (1945); durch Chem. Abstr. **39**, 4810 (1945).
[5] Ind. eng. Chem. **15**, 163 (1923); vgl. diese Z. **78**, 81 (1929).
[6] Ind. eng. Chem. Anal. Edit. **18**, 678 (1946).

säure, Ti sind in kleinen Mengen unschädlich. Kleine Mengen Sulfat sind ebenfalls zulässig, weil die Sulfate durch das Reagens in Chloride übergeführt werden. In Anwesenheit größerer Mengen Sulfat wird entweder doppelte Fällung mit dem Reagens empfohlen oder Entfernung des Sulfates mit Bariumchlorid-Ammoniumcarbonat. Ba, Sr und Pb werden auch durch die HCl-Lösung in Butylalkohol quantitativ gefällt und erfordern eine besondere Arbeitsweise.

Nachstehend die Arbeitsvorschrift für die Schnellbestimmung der Summe KCl + NaCl: 0,5–1,0 g oder mehr (je nach Alkaligehalt) der feingepulverten Probe werden in der Platinschale mit Wasser befeuchtet und mit 20 ml Flußsäure (47%ig) versetzt. Man erhitzt unter Umrühren und dampft ab, bis etwa die Hälfte der Perchlorsäure verflüchtigt ist. Vollständige Verflüchtigung der Perchlorsäure ist wegen Gefahr der Zersetzung gewisser Metallperchlorate (besonders des Aluminiumperchlorates) zu vermeiden. Der Rückstand wird unter Erwärmen mit 20 ml heißem Wasser digeriert und von etwa ungelöst gebliebenen Anteilen abfiltriert. Man wäscht diese gut aus, verbrennt das Filter und wiederholt die obige Behandlung. Die vereinigten Filtrate werden bis zum Vertreiben des Perchlorsäure-Überschusses eingedampft, doch so, daß der Rückstand noch feucht bleibt[1].

Silicate mit hohem Gehalt an Ti, Ba oder Blei werden bei der vorstehenden Behandlung unvollständig zersetzt. Man schließt sie nach Smith auf, versetzt den wäßrigen Auszug des Aufschlusses, welcher die Alkalimetalle neben Calcium enthält, mit 10 ml Perchlorsäure und dampft ein, bis fast die ganze Perchlorsäure vertrieben ist.

Den nach dem einen oder anderen Verfahren erhaltenen Rückstand versetzt man mit 25 ml wasserfreiem n-Butylalkohol, erhitzt zum Kochen, fügt 10 ml des HCl-Butylalkoholreagenses zu, hält 3 Minuten lang in gelindem Sieden, dekantiert nach dem Abkühlen durch einen Filtertiegel, wäscht 8–10mal mit je 1–2 ml 6–7%iger Lösung von HCl in n-Butylalkohol, trocknet 1 Stunde bei 110°, erhitzt dann ½ Stunde lang auf 650° und wägt KCl + NaCl. Zur Feststellung der Einzelbestandteile löst man die Alkalichloride in heißem Wasser und fällt je nach dem Mengenverhältnis der beiden Metalle entweder Kalium als $KClO_4$ oder Natrium als Tripelacetat und berechnet den zweiten Bestandteil aus der Differenz.

Das neue Verfahren hat vor den bekannten Methoden von Berzelius und von Lawrenze Smith den Vorteil, daß Lithium und Magnesium nicht stören. Weiter kann man aus den Niederschlägen, die auf Zusatz von Butylalkohol und HCl-Butylalkoholreagens entstehen, die Mengenverhältnisse von Kalium und Natrium ungefähr schätzen.

Verfasser teilt die Ergebnisse von 30 Alkalibestimmungen in Feldspaten, Gläsern usw. mit, die durchweg gute Übereinstimmung mit den nach Standardmethoden gewonnenen Werten zeigen.

Zur Alkalibestimmung *in Mineralien, besonders in Brennstoffaschen und feuerfesten Stoffen*, eignet sich nach L. Ghitti[2] der Aufschuß mit einem Ge-

[1] Wegen der Vorschriften für die getrennte Bestimmung von Kalium (als $KClO_4$) und Natrium (als Tripelacetat oder als NaCl) sei auf die Originalarbeit verwiesen.

[2] Boll. sci. Fac. Chim. ind., Bologna **1941**, 22; durch Chem. Zbl. **112** II, 2977 (1941).

misch von Bariumchlorid und Calciumcarbonat, wobei die Alkalien in Chloride übergeführt werden. 0,5 g der Probe werden mit 0,6 g $BaCl_2 \cdot 2\,H_2O$ und 2 g $CaCO_3$ in einem Mörser verrieben und in einen geräumigen Platintiegel gebracht, dessen Boden mit 0,5 g $CaCO_3$-Pulver bedeckt ist. Der Mörser wird mit 0,5 g $CaCO_3$ ausgerieben. Das Gemisch wird zuerst über kleiner Flamme entwässert und dann im elektrischen Ofen 30 Minuten lang auf 800–850° erhitzt. Der Rückstand wird mit Wasser aufgenommen, abfiltriert, hierauf wird mit einem Gemisch von Ammoniak, Ammoniumcarbonat und Ammoniumoxalat gefällt. Die im Filtrat befindlichen Alkalichloride werden nach dem Eindampfen des Filtrates und schwachem Glühen des Rückstandes wie üblich zur Wägung gebracht.

Wegen eines Verfahrens zur Analyse von *Natrium-Kaliumlegierungen* sei auf die Untersuchungen von S. L. Walters und R. R. Miller[1] verwiesen.

Zur Bestimmung von *Alkalicarbonat neben Alkalibicarbonat* verwenden W. T. Summerford, D. Dalton und R. Johnson[2] die Tatsache, daß Alkalicarbonat das farblose p-Nitrosothymol in das rote Thymochinonmonoxim überführt. Man bestimmt in einer Probe die Summe von Carbonat und Bicarbonat durch Titration mit Salzsäure unter Verwendung von Methylorange als Indikator. Eine andere Probe wird zur Bestimmung von sekundärem Carbonat mit ungefähr dem Doppelten der theoretischen Menge p-Nitrosothymol versetzt, der Überschuß wird nach 15 Minuten abfiltriert. Die Farbe des Filtrates wird mit der von gleichartig behandelten Proben von bekanntem Carbonatgehalt verglichen. 0,0001 m bis 0,1 m Lösungen von Alkalicarbonat können auf diese Art mit gutem Ergebnis untersucht werden.

I. J. Degtyarev und M. I. Volynets[3] bestimmen kleine Mengen Alkalicarbonat neben Bicarbonat auf Grund der durch das Carbonat hervorgerufenen Rotfärbung von Phenolphthalein. Man verwendet eine Lösung von 0,2 g Phenolphthalein in 50 ml Alkohol, die mit Wasser auf 100 ml verdünnt wird. Von dieser Lösung werden 5, 10 oder 20 ml mit 0,1 n Na_2CO_3-Lösung auf 100 ml aufgefüllt, je nachdem der zu erwartende Natriumcarbonatgehalt der Probe in den Grenzen 0–1,5%, 1,0–3,0% oder 3,0–5,0% liegt. Man löst 0,84 g des zu untersuchenden Natriumbicarbonats im 100 ml-Meßkolben in Wasser, füllt zur Marke auf, versetzt 25 ml dieser Lösung mit 1 ml der Phenolphthaleinlösung und vergleicht die Farbe mit den vorstehend genannten Farblösungen. Die Vergleichslösungen müssen vor jeder Bestimmung frisch hergestellt werden. A. Kurtenacker.

Eine photometrisch-nephelometrische Schnellbestimmung des Calciums, insbesondere für die Zwecke der Wasseranalyse, läßt sich nach A. Saifer und F. D. Clarc[4] auf die Tatsache gründen, daß Calciumsalze in ammoniakalischer Lösung mit Kaliumoleat in *Duponol*-Lösung[5] weiße kolloidale Suspensionen von Calciumoleat bilden. Der Trübungsgrad ist der Calciumkon-

[1] Ind. eng. Chem. Anal. Edit. **18**, 468 (1946).
[2] Ind. eng. Chem. Anal. Edit. **15**, 38 (1943); durch Chem. Abstr. **37**, 1099 (1943).
[3] Betriebslab. (USSR) **10**, 582 (1941); durch Chem. Abstr. **40**, 7074 (1946).
[4] Ind. eng. Chem. Anal. Edit. **17**, 757 (1945).
[5] Duponol = Emulgierungsreagens von Du Pont.

zentration proportional und innerhalb der Grenzen von $2{,}8 \cdot 10^{-2}$ und $4 \cdot 10^{-4}$ mg Ca/ml mit geeignetem Filter im photoelektrischen Colorimeter meßbar. Die Fehlerbreite beträgt in diesem Gebiet etwa 4%. Als optimales Spektralgebiet wird die Gegend von 420 mμ, als Meßtemperatur eine solche zwischen 15 und 25°, als Ammoniak-Höchstkonzentration bei der Endmessung 0,5% angegeben. Hinsichtlich des Einflusses von Magnesium ist zu bemerken, daß selbst große Mengen dieses Elements nicht stören, da Duponol die Bildung von Magnesiumoleat verhindert. Eine gleiche Spezifität der Reaktion gilt bezüglich der meisten anderen Ionen. So können ohne zu stören je Million Teile Lösung zugegen sein: 1000 Teile $Mg^{\cdot\cdot}$, 500 Teile $Zn^{\cdot\cdot}$ oder $Ba^{\cdot\cdot}$, 200 Teile $Mn^{\cdot\cdot}$, $Al^{\cdot\cdot\cdot}$ oder $Pb^{\cdot\cdot}$, 100 Teile $Sr^{\cdot\cdot}$, 50 Teile $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ oder $Cu^{\cdot\cdot}$, 10 Teile As_2O_3. Anionen wirken auch in verhältnismäßig großen Mengen nicht störend. R. Klockmann.

Über Explosionen bei der Bestimmung des Kobalts als Kaliumnatriumkobaltnitrit berichten D. B. Broughton, M. E. Laing und R. L. Wentworth[1]. Die Bestimmungen wurden wie gewöhnlich durch Zugabe von Kaliumnitritlösung zu der mit Essigsäure-Acetat gepufferten Kobaltlösung durchgeführt. Das Filtrat des über Nacht abgesetzten Niederschlages war schwach trüb. Um die Niederschlagsteilchen zusammenzuballen, wurde das Filtrat erwärmt. Dabei verdampfte es bis auf die Hälfte seines ursprünglichen Volumens, die Lösung färbte sich purpurrot; kurz danach trat heftige Explosion ein, durch die das Glasgefäß zertrümmert und das darunterliegende Drahtnetz in die Luft geschleudert wurde. Das Filtrat enthielt an gelösten Stoffen Essigsäure, Natriumacetat, Alkalinitrit, Alkalinitrat und eine Spur Kobaltsalz. Bei Wiederholung des Versuches trat immer Explosion ein, auch wenn das Filtrat anscheinend frei von *gefälltem* Kobaltsalz war. *Gelöstes* Kobaltsalz muß aber vorhanden sein, denn kobaltfreie Lösungsgemische von Essigsäure, Natriumacetat und Natriumnitrit explodieren nicht. R. J. Gownes[2] beschreibt eine Explosion, die sich bei der Herstellung von Natriumkobaltnitrit nach dem üblichen Verfahren ergab. Die Lösung wurde eingedampft, dabei färbte sie sich purpurrot, schäumte stark und erstarrte beim Abkühlen zu einem festen Schaum. Als dieser mit einem heißen Platindraht berührt wurde, explodierte die Masse heftig. Während Brougthon und Mitarbeiter die Explosionen auf die Bildung eines unbekannten Nitro- oder Nitritokomplexes des Kobalts zurückführen, halten J. E. de Paiva Netto und R. A. Catani[3] das Auftreten von Knallsäure für wahrscheinlicher, deren Bildung durch Kobaltsalz möglicherweise katalysiert wird. Kobalt würde dann mit der Knallsäure den höchst explosiven Komplex $K_5\,[Co_2^{III}(OCN)_{11}] + 22\,H_2O$ bilden. Um Unglücksfälle zu vermeiden, soll bei der Kobaltbestimmung längeres Erhitzen und Eindampfen des Filtrates vermieden werden. Auf jeden Fall ist das Erhitzen sofort zu unterbrechen, wenn blaue oder purpurrote Färbung auftritt. A. Kurtenacker.

[1] Analytic. Chemistry **19**, 72 (1947).
[2] Analytic. Chemistry **19**, 696 (1947).
[3] Analytic. Chemistry **19**, 818 (1947).

Für die maßanalytische Bestimmung des 8-Oxychinolins mit Bromat schlägt W. Poethke[1] zwei Abänderungen des Verfahrens von R. Berg[2] vor. Nach Berg wird die salzsaure Lösung des 8-Oxychinolins oder des Metalloxinats mit überschüssiger Bromat-Bromid-Bildung versetzt und der unverbrauchte Bromatrest hierauf jodometrisch zurücktitriert. Das frei werdende Jod gibt mit dem Dibromoxychinolin ein schwerlösliches Jodanlagerungsprodukt, welches sich beim langsamen Zutropfen von Thiosulfatlösung nur dann glatt löst, wenn die Salzsäurekonzentration der Flüssigkeit nicht wesentlich kleiner als 2n ist. Nach Poethke unterbleibt die Abscheidung des Niederschlages auch in schwächer saurer Lösung, wenn man der Flüssigkeit etwas Methylalkohol zufügt. Man verfährt wie folgt: Etwa 0,15–0,17 g 8-Oxychinolin oder etwa 0,3 g Chinosol werden in 20–25 ml verdünnter Salzsäure (12,5%ig) gelöst. Dann gibt man 1 g Kaliumbromid zu und nach Auflösung desselben 25 ml Methylalkohol und 1–2 Tropfen Methylrotlösung. Nun läßt man 0,1 n $KBrO_3$-Lösung zufließen, bis die Flüssigkeit rein gelb geworden ist, fügt weitere 1–2 ml Bromatlösung im Überschuß zu und unmittelbar darauf eine Lösung von 1 g Kaliumjodid in 30 ml Wasser. Das frei gewordene Jod wird mit 0,1 n $Na_2S_2O_3$-Lösung unter Stärkezusatz zurücktitriert. 1 ml 0,1 n $KBrO_3$-Lösung entspricht 3,629 mg Oxin.

Diese Arbeitsweise eignet sich sehr gut zur Bestimmung von Aluminium. Man löst den wie üblich gefällten Niederschlag von Aluminiumoxinat in einer Mischung von 25 ml 12,5%iger Salzsäure und 25 ml Methylalkohol, worin er sich ohne Erwärmen leicht löst, und verfährt weiter wie angegeben. Kaliumbromid wird in diesem Falle zunächst in Wasser gelöst, weil es in der Methylalkohol enthaltenden Flüssigkeit nur langsam in Lösung geht.

Der zweite Vorschlag von Poethke geht dahin, die jodometrische Rücktitration des Bromatüberschusses durch Titration mit arseniger Säure unter Verwendung von p-Äthoxychrysoidin[3] (I) oder Brillantcarmoisin (II) als Indikator zu ersetzen. Die Farbenumschläge der beiden Indikatoren sind auch in Gegenwart des gelb gefärbten Dibromoxychinolins scharf zu erkennen. Man kann bei Raumtemperatur arbeiten und erhält noch beim Titrieren mit 0,01 n $KBrO_3$-Lösung günstige Resultate. Indikator I ist II im allgemeinen vorzuziehen. Von beiden Indikatoren werden 0,1%ige Lösungen hergestellt, und zwar von I eine Lösung des Hydrochlorides in Methylalkohol, von II eine wäßrige Lösung. Beide Indikatoren verbrauchen bei der Titration meßbare Bromatmengen. Bei I steigt der Bromatverbrauch mit der Salzsäure-Konzentration, bei II ist er unabhängig davon, doch wird die Farbe in diesem Falle mit zunehmender Säurekonzentration schwächer und die Entfärbung erfolgt immer langsamer. Man soll also in beiden Fällen in nicht zu stark saurer Lösung arbeiten, zweckmäßig so, daß die Säurekonzentration am Ende der Titration 5% HCl nicht übersteigt. Die zu untersuchende Lösung wird mit 0,5–1 g Kaliumbromid, 1–2 Tropfen Methylrotlösung und je nach Menge des Oxins mit 0,1 n, 0,02 n oder 0,01 n $KBrO_3$-

[1] Pharm. Zentralhalle **86**, 2 (1947).
[2] Diese Z. **71**, 30 (1927).
[3] Vgl. Schulek, E. u. P. Rozsa: Diese Z. **115**, 185 (1939).

Lösung versetzt, bis die Flüssigkeit rein gelbe Farbe angenommen hat. Nach weiterer Zugabe von 1 bis 2 ml Bromatlösung fügt man aus einer Pipette 5,0 ml Arsenigsäure-Lösung passender Konzentration und je nach Menge des Oxins 0,05–0,2 ml Indikatorlösung zu und titriert mit Bromat zu Ende. Zur Feststellung des Bromatverbrauches der arsenigen Säure und des Indikators werden die bei der Oxinbestimmung verwendeten Mengen der beiden Stoffe unter den gleichen Bedingungen wie dort titriert.

Das mitgeteilte Verfahren wird zur Bestimmung des Kupfers und Eisens empfohlen, die nach der Arbeitsweise von Berg gar nicht oder nur schwer zu erfassen sind. Man fällt die Metalloxinate wie üblich aus Essigsäure-Acetatlösung, sammelt die Niederschläge auf einer Glasfilternutsche G3 (größere Mengen Eisenoxinat werden besser auf Watte abfiltriert), löst in warmer verdünnter Salzsäure (bei Eisen zweckmäßig unter Zusatz von Methylalkohol) und titriert die Lösungen wie angegeben. Die Salzsäurekonzentration muß so groß sein, daß die Ausfällung der schwer löslichen Dibromoxinverbindungen des Kupfers oder Eisens unterbleibt. Für 20 mg Kupfer sind dazu etwa 40 ml Salzsäure (12%ig) notwendig, für 20 mg Eisen verwendet man ein Gemisch von 30 ml Salzsäure (12,5%ig) und 20 ml Phosphorsäure (25%ig). Der Phosphorsäurezusatz bezweckt die Entfärbung der Eisenlösung. 1 mg Kupfer oder Eisen kann noch genau bestimmt werden. Größere Mengen Eisen fällt man mit bekannter überschüssiger Menge Oxinlösung und titriert den Oxinüberschuß im Filtrat zurück. A. Kurtenacker.

Die Chemie des Plutoniums wurde von B. G. Harvey, H. G. Heal, A. G. Maddock und E. L. Rowley[1] an einem Präparat von ^{239}Pu untersucht. ^{239}Pu ist ein α-Strahler mit der Halbwertzeit von $2{,}4 \cdot 10^4$ Jahren. Diese Halbwertzeit entspricht der Aussendung von $138 \cdot 10^6$ α-Teilchen je Minute und mg Pu. Durch Teilchenzählung können Spuren Pu rasch bestimmt werden.

Plutonium tritt in seinen Verbindungen 3-, 4- und 6-wertig auf.

Plutonium(III)-salze sind in Lösung hellblau gefärbt. Ammoniak scheidet einen schmutzig blauen Niederschlag von $Pu(OH)_3$ ab, der sich in verdünnten Säuren leicht unter Bildung von Pu(III)-salzen löst. PuF_3 ist in verdünnten Säuren unlöslich, Spuren Plutonium können mit Lanthanfluorid in Gegenwart von Flußsäure mitgefällt werden.

Pu(III) wird bei zwei- bis dreimaligem Eindampfen zur Trockne durch den Luftsauerstoff vollständig zu Pu(IV) oxydiert. In indifferenter Atmosphäre sind aber Pu(III)-Lösungen im Gegensatz zu U(III)-Lösungen beständig. Permanganat in saurer Lösung oxydiert bei Raumtemperatur quantitativ zu Pu(IV), bei 60° geht die Oxydation weiter zu Pu(VI).

Plutonium(IV)-salze sind in Lösung blaß-rosa gefärbt, nur die Nitratlösung hat grüne Farbe. Ammoniak fällt aus den Lösungen einen blaß-grün gefärbten, gelatinösen Niederschlag von $Pu(OH)_4$, der sich in Mineralsäuren leicht löst. Wasserstoffperoxyd ruft in Pu(IV)-Lösungen eine rotbraune Färbung hervor; allmählich scheidet sich ein schwerer grüner Niederschlag eines Peroxydes ab. Die Fällung ist im p_H-Bereich 3 bis 4,5 am vollständigsten.

[1] J. chem. Soc. London **1947**, 1010.

Der Niederschlag löst sich in konz. Salpetersäure unter Sauerstoffentwicklung, in Natronlauge ist er unlöslich. Wägungsformen für Pu(IV) sind $Pu(SO_4)_2$, PuO_2, $Pu(JO_3)_4$. Beim Eindampfen vieler Pu-Verbindungen mit Schwefelsäure zur Trockne hinterbleibt $Pu(SO_4)_2$ als lichtrosa gefärbtes Pulver. PuO_2 bildet sich beim Erhitzen von $Pu(NO_3)_4$, $Pu(JO_3)_4$ oder $Pu(OH)_4$ auf 500–600° als dunkelbraunes, in dünner Schicht gelb erscheinendes Pulver. Wenn es nur schwach erhitzt wurde, löst es sich in konz. Schwefel- oder Salpetersäure, stärker erhitztes Oxyd kann nur nach Aufschluß mit Kaliumhydrogensulfat in Lösung gebracht werden. $Pu(JO_3)_4$ wird als voluminöser, sehr blaß rosagefärbter Niederschlag beim Zufügen von Jodsäure- oder Jodatlösung zu Pu(IV)-salzlösung erhalten. Der Niederschlag wird nach dem Trocknen bei 100° gewogen. Da er nur 25,46% Pu enthält, ist er eine zweckmäßige Wägungsform zur Bestimmung kleiner Pu-Mengen. Alle Pu(IV)-salze einschließlich des Fluorides lösen sich in überschüssiger Ammoniumcarbonatlösung und in Ammoniumoxalatlösung.

In wäßriger Lösung wird Pu(IV) durch schweflige Säure, Hydroxylaminhydrochlorid, Uran(IV)-Ion, Hydrazinhydrochlorid, Jodid, elektrolytisch an einer Platinkathode oder durch Schütteln der Chloridlösung mit metallischem Quecksilber zu Pu(III) reduziert. Die Umsetzung mit Jodid verläuft bei Raumtemperatur langsam, sie eignet sich deshalb nicht zur jodometrischen Bestimmung des Plutoniums. Die Reaktion mit schwefliger Säure verläuft bei Raumtemperatur ebenfalls langsam, in heißer Lösung ist sie innerhalb 5 Minuten vollständig.

Plutonium(VI) entsteht beim Behandeln von Pu(IV)-Lösungen mit Bichromat, Peroxydisulfat in Gegenwart von Silbernitrat, mit Cer(IV)-Lösung oder mit Permanganat bei 60°C (s. oben). In konzentrierteren Lösungen (ungefähr 1 mg/ml) erfolgt die Oxydation auch durch Peroxydisulfat allein, durch Silbernitrat bei Raumtemperatur oder durch Bromat in salpetersaurer Lösung. Die Reduktion von Pu(VI) zur drei- oder vierwertigen Stufe kann durch schweflige Säure, Eisen(II)-cyanid-Ion oder Wasserstoffperoxyd erfolgen.

Aus Pu(VI)-Lösungen scheidet Ammoniak in der Hitze braungelbes Ammoniumplutonat ab. Natriumplutonylacetat bildet ähnliche Krystalle wie Natriumuranylacetat, es ist aber blaßrot gefärbt. Die Krystallisation erfolgt in NH_4NO_3-haltigen Pu(VI)-salzlösungen auf Zusatz von Natriumacetat. Plutonyloxinat scheidet sich beim Versetzen von Pu(VI)-salzlösung mit Oxinlösung im p_H-Bereich 3,5 bis 9 quantitativ ab. Der Niederschlag hat dieselbe Zusammensetzung wie Uranyloxinat. A. Kurtenacker.

IV. Spezielle analytische Methoden.

4. Auf Physiologie und Pathologie bezügliche Methoden.

Von

Rudolf Klockmann.

Eine Mikromethode für die Bestimmung des Gesamtschwefels im enteiweißten Serum wird von H. Hanson[1] angegeben. Die Methode stützt sich auf die guten Erfahrungen J. M. Kolthoffs[2] mit der Bariumchromatmethode, welch letztere bekanntlich auf folgendem Prinzip beruht: Nach Überführung des Gesamtschwefels in Sulfatschwefel mittels nasser Veraschung und nach Entfernung vorhandener Phosphate wird SO_4'' in salzsaurer Lösung mittels Bariumchromats als Bariumsulfat gefällt. Durch Neutralisation mit Ammoniak wird Bariumchromat zur Abscheidung gebracht und mit dem Bariumsulfat gemeinsam durch Filtrieren oder auch durch Zentrifugieren entfernt, worauf die im Filtrat enthaltene, dem Schwefelgehalt äquivalente Menge Chromsäure jodometrisch bestimmt wird. – *Arbeitsvorschrift:* 4 ml Serum werden im 50 ml-Zentrifugenglas mit 8 ml Wasser, alsdann mit 4 ml 20%iger Trichloressigsäurelösung gemischt, 15 Minuten zentrifugiert und durch ein aschefreies Filter in ein Reagensglas filtriert. 10 ml des Filtrats werden in ein Krystallisierschälchen pipettiert, mit 0,2 g Ammoniumcarbonat versetzt und auf dem siedenden Wasserbad zweimal fast zur Trockne gedampft. Der Rückstand wird in 2–3 ml Wasser gelöst und unter dreimaligem Nachspülen mit je 1 ml Wasser quantitativ in ein Mikrobombenrohr aus hochschmelzendem Glas (Länge 15,5 cm, Durchmesser 12–15 mm) übergeführt. Nach völligem Austrocknen dieses Rohres, das zweckmäßig bei 100° im elektrischen Trockenschrank erfolgt, läßt man ein kleines, mit 1 ml rauchender Salpetersäure beschicktes Röhrchen vorsichtig auf seinen Boden hinabgleiten, schmelzt alsdann das Bombenrohr mittels der Gebläseflamme zu und läßt erkalten. Erst jetzt wird durch Neigen die Salpetersäure mit dem Trockenrückstand in Berührung gebracht. Man erhitzt 3 Stunden bei etwa 250° und spült den Rohrinhalt in ein Glasschälchen. Zur restlosen Entfernung der Salpetersäure wird mehrmals auf dem Wasserbad zur Trockne gedampft, der Rückstand in 5 ml Wasser gelöst, die Lösung mit 10 mg Calciumhydroxyd versetzt, 1 Stunde bei Zimmertemperatur stehengelassen und zur Entfernung des ausgeschiedenen Calciumphosphats und des nicht gelösten Calciumhydroxyds quantitativ in einen 25 ml-Erlenmeyer-Kolben filtriert. Das Filtrat wird nach Zusatz von 2 Tropfen 20%iger Salzsäure und 2 ml Bariumchromat-Reagens auf einem Drahtnetz 2 Minuten im Sieden gehalten und währenddessen durch tropfenweisen Zusatz 4%igen Ammoniaks zur Ausfällung des überschüssigen Bariumchromats neutralisiert, wobei der Endpunkt durch den Farbumschlag gelb-hellgrün erkennbar ist. Der Inhalt des Erlenmeyer-Kölbchens wird quantitativ in ein 25 ml-Meßkölbchen übergeführt. Nach dem Auffüllen zur

[1] Pharmazie **2**, 154 (1947).
[2] Die Maßanalyse. Berlin 1928.

Marke wird vom Niederschlag abzentrifugiert und nochmals filtriert. 5 ml Filtrat werden in einen 50 ml-Kolben pipettiert, in diesem mit 1 ml 10 n Schwefelsäure + 5 ml Wasser versetzt, bis zur Abkühlung auf Zimmertemperatur (etwa 15 Minuten) stehengelassen und nach Zugabe von 0,5 ml 5%iger Kaliumjodidlösung und 5 Tropfen Stärkelösung aus einer Mikrobürette mittels 0,001 normaler, gegen ebensolche Jodatlösung einzustellender Thiosulfatlösung titriert. Sofern nicht mehr als 6 ml Thiosulfatlösung verbraucht werden, kommen 0,345 ml 0,001 n Thiosulfatlösung als Ausgleich für den jodometrischen Titrierfehler in Zuschlag. Bei einem 6 ml überschreitenden Verbrauch wird die Titration mit Anwendung von 3 ml Filtrat statt 5 ml unter Zusatz von 7 ml Wasser wiederholt, wobei dann der Ausgleich des Titrierfehlers dem zuletzt ermittelten Verbrauch an Thiosulfatlösung zugezählt wird. Wie weiter unten ausgeführt, sind Blindwertbestimmungen in gleicher Form mit Wasser erforderlich.

$$\text{mg \% Schwefel} = \frac{(x \cdot F + a) \cdot 0{,}01069 \cdot b \cdot 100 \cdot 16}{c \cdot d \cdot 10}.$$

[Es bedeuten x die verbrauchten ml Thiosulfatlösung nach Abzug des Blindwertes, a den Titrierfehler (0,345 ml), F den Faktor der Thiosulfatlösung gegen 0,001 n Jodatlösung, b das Volumen in ml, auf das nach Ausfällung des Bariumsulfat/-chromat-Niederschlages aufgefüllt wird, c die zur jodometrischen Titration angewendeten ml der Endlösung b, d das angewendete Serumvolumen in ml.] – Belegwerte des Verfassers an *Cystin* beweisen mit Werten zwischen 5,9 und 6,48 mg% statt berechnet 6,41 mg% eine für den vorgesehenen Analysenzweck ausreichende Genauigkeit der Methode. Eine Durchrechnung auf Grund der Löslichkeitsprodukte, hinsichtlich der Vollständigkeit der Fällungen, ergibt auch theoriegemäß die Zulässigkeit des Verfahrens, zumal eine praktische Sicherung durch die unter gleichen Bedingungen anzusetzenden Blindbestimmungen gegeben ist. Letztere allerdings haben sich als unbedingt notwendig erwiesen, da in Bestätigung der Beobachtungen von A. Friedrich und E. Bauer[1] an reinen Chromatlösungen die Schwefelwerte sonst stets zu hoch gefunden werden. Analysentechnisch ist noch zu bemerken, daß der Verfasser sich zur Enteiweißung des Serums vorteilhaft einer 20%igen Trichloressigsäure bedient und die Veraschung in dem sauren oxydierenden Medium nicht über freier Flamme vornimmt. Testanalysen beweisen, daß sonst geringe Schwefelverluste offenbar nie zu vermeiden sind. Richtige Werte werden dagegen erhalten, wenn die Veraschung mit Salpetersäure in dem beschriebenen Mikrobombenrohr im elektrischen Schießofen ausgeführt wird. R. Klockmann.

Über eine neuartige Methode zur Mikroschnellbestimmung der Eiweißstoffe im Serum berichtet H. J. Antweiler[2]. Sie beruht auf dem Prinzip, die Proteine der zu untersuchenden Lösung mittels einer angelegten elektrischen Spannung – und zwar auf Grund ihrer unterschiedlichen Wanderungsgeschwindigkeit verschieden weit – in eine Pufferlösung hinein-

[1] Diese Z. **97**, 305 (1934).
[2] Angew. Chem. A. **59**, 33 (1947).

wandern zu lassen und letztere mit Hilfe eines Lichtstrahles abzutasten. Bedingt durch die schichtenweise variierte Konzentration ist eine ebenso schichtenweise Änderung der Brechungszahlen zu erwarten, deren Unterschiede gegen eine proteinfreie Vergleichslösung gleicher Dicke und Temperatur interferometrisch bestimmt werden. Die Brechungszahl steht in eindeutiger Abhängigkeit von der Konzentration der Proteine und erlaubt eine quantitative Festlegung; die Auswertung der Kurve aus Wanderungsstrecke und Proteinkonzentration bietet darüber hinaus einen Anhalt über die Proteinart. – Betreffs der *experimentellen Einzelheiten* sei erwähnt, daß die Bestimmung nach dem Vorschlag des Verfassers in einer Küvette besonderer Form mit 0,2 ml Probelösung vonstatten geht, die durch eine Pufferlösung gleicher Leitfähigkeit überschichtet wird. Die über nicht polarisierende Elektroden für die Dauer einiger Minuten anzulegende Spannung soll etwa 5 Volt/cm betragen. Eine besondere Kühlung erübrigt sich infolge der namhaften Wärmekapazität des Küvettenglaskörpers. – *Nachweisbarkeitsgrenze:* etwa 0,005% Proteinlösung, entsprechend 10 γ. R. Klockmann.

Ein neues Arzneibuch. Seit Veröffentlichung der 6. Ausgabe des Deutschen Arzneibuches sind mehr als 20 Jahre vergangen. In dieser Zeit haben die gewaltigen Fortschritte der Arzneimitteltherapie viele Arzneimittel in den Vordergrund gerückt, die im Arzneibuch nicht enthalten sind, während andere darin geführt werden, die in der täglichen Praxis keine Bedeutung mehr haben. Demnach besteht ein Bedürfnis nach einer Durchsicht und gründlichen Neugestaltung des Arzneibuches. Drei berufene Vertreter der Berliner Universität, die Herren Heubner (Pharmakologisches Institut), Linz (Institut für allgemeine Hygiene) und Sabalitschka (Pharmazeutisches Institut) haben sich zu den Vorarbeiten für das neue Arzneibuch zusammengeschlossen und richten einen Aufruf an alle Angehörigen der am Arzneibuch beteiligten Berufe, durch Abgabe von Vorschlägen an der Neuausgabe mitzuwirken. Die Wünsche, Anregungen und Vorschläge werden gesammelt, grundsätzliche Fragen sollen in der Fachpresse veröffentlicht und damit zur Aussprache gestellt werden. In Betracht kommen vor allem Vorschläge zu den folgenden Punkten, von denen die Punkte 5 und 6 die Leser unserer Zeitschrift besonders interessieren dürften:

1. Streichung überholter Arzneimittel des DAB. 6.
2. Aufnahme neuer Arzneimittel in das DAB. 7.
3. Änderung der Angaben des DAB. 6 über Gewinnung, Herstellung, Prüfung, Verpackung und Aufbewahrung der Arzneimittel.
4. Änderung (Erhöhung oder Verminderung) der Ansprüche des DAB. 6 an die Beschaffenheit der Arzneimittel.
5. Verbesserung von Fehlern in den chemischen, physikalischen, pharmakognostischen und biologischen Identitäts- und Reinheitsprüfungen und Gehaltsbestimmungen des DAB. 6.
6. Aufnahme neuer Prüfungsverfahren (makro- und mikrochemische, physikalische, pharmakognostische, biologische usw.) und neuer für den Apothekenbetrieb geeigneter Apparate.
7. Änderung, Fortfall und Ergänzung der Anlagen des DAB. 6.
8. Änderung der Bezeichnung der Arzneimittel und der Textform des DAB. 6.
9. Änderung der Einteilung des Gesamtinhalts und der einzelnen Abschnitte des DAB. 6.

Äußerungen zu dem Aufruf, Wünsche und Vorschläge nimmt Prof. Dr. A. Linz, Berlin-Dahlem, Unter den Eichen 82–84, entgegen. A. Kurtenacker.

SCHUTZRECHTE IM INLAND UND AUSLAND ANGEMELDET

TeFo
SCHNELLMISCHER

ZUM *zerkleinern, pulverisieren, rühren, auflösen, mischen, emulgieren....* MIT HEIZUNG UND KÜHLUNG

TeFo TECHNISCHE FORSCHUNG UND HERSTELLUNG NEUER SPEZIALMASCHINEN UND INDUSTRIEERZEUGNISSE G.M.B.H. MÜSCHEDE KR. ARNSBERG (WESTF.)

Welche Fabrik

kann Porzellan-Reibschalen mit Pistill laufend in größeren Mengen liefern? Offerten an **Labor Bürstenbinder,** Berlin-Zehlendorf, Kilstetter Str. 16

Wir suchen für keramische Zwecke

Zirkonoxyd

in größeren Mengen zu kaufen oder zu tauschen. **Osram Einkauf Berlin NW 87,** Helmholtzstraße 4–8

Auch eine kleine Anzeige findet in der „Zeitschrift für analytische Chemie" stets Beachtung!

Analysenwaage

(USA B Luft 200 g Höchstbelastung) Wert etwa 250.– DM gegen Schreibmaschine oder ähnliches zu tauschen (frz. Zo.). Off. u. An. Chem. 11 a. d. Ztg.

Ferner sind folgende Originalabhandlungen eingegangen:

E. Kröller, Eine Möglichkeit zur Identifizierung und Unterscheidung von Alkaloiden und anderen pflanzlichen Wirkstoffen auf Grund einer einfachen Farbreaktion (eingel. 4. 8. 48).

D. Köszegi, Maßanalytische Bestimmung von Schwefelsäure und Salpetersäure nebeneinander (eingel. 14. 8. 48).

B. Stempel, Nachweis von Glycerin durch Kondensation mit Aminobenzol zu Chinolin (eingel. 31. 8. 48).

B. Bencze, Die Bestimmung von Carotinoiden mit Vitamin-A-Wirkung mittels der chromatographischen Analyse (eingel. 23. 8. 48).

H. Schäfer, N-Methyldiphenylaminrot als Adsorptionsindikator bei der argentometrischen Bestimmung von Chlorid und Bromid in saurer Lösung (eingel. 9. 9. 48).

B. Neumann und **G. Meyer,** Potentiometrische Bestimmung von metallischem Eisen, festem Eisenoxydul, Eisenoxyd und löslichen zwei- und dreiwertigen Eisensalzen nebeneinander (eingel. 22. 9. 48).

K. Erler, Alkalimetrische Bestimmung von Neutralsalzen starker Säuren mit Hilfe des Ionen-Austauschers Wofatit KS (eingel. 27. 9. 48).

G. Lockemann, (nach Versuchen von K. Otto und H. Schroeder), Über die Bildung von basischem Calciumcarbonat ($CaO \cdot CaCO_3$) beim Glühen des Carbonats (eingel. 27. 9. 48).

W. Diemair und **G. Manderscheid,** Die quantitative chemische Bestimmung von Vitamin D (eingel. 2. 11. 48).

W. Diemair und **G. Manderscheid,** Die quantitative chemische Bestimmung von Vitamin D (2. Mitt.) (eingel. 28. 12. 48).

M. Goehring und **J. Schlaich,** Ein Verfahren zur maßanalytischen Bestimmung von kleinen Mengen Kalium (eingel. 29. 12. 48).

H. Flaschka, Ein Beitrag zur Silicatanalyse (eingel. 10. 1. 49).